

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCE ET GÉNIE  
DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

PAR  
MICHEL PAQUIN

CONCEPTION ET CALIBRATION D'UN SONORÉACTEUR POUR  
L'OXYDATION DE LA CELLULOSE PAR LE SYSTÈME TEMPO/NaOCl/NaBr

MARS 2013

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

## Avant-propos

Depuis le début des années 2000, l'industrie papetière a subi de nombreuses pertes financières dues aux prix élevés de la matière première, mais aussi par la forte compétition des pays émergeant dans la mise en marché de leurs produits papetiers. La majeure partie de l'industrie papetière québécoise est présente seulement sur le marché du papier journal et du papier impression. Par conséquent, après plusieurs restructurations, fermetures d'usines, l'industrie cherche actuellement à diversifier ses produits en utilisant la fibre de bois à d'autres domaines d'applications.

Le projet de recherche actuel est de mettre au point un procédé pilote pour l'oxydation de la fibre de bois par le système TEMPO-NaOCl-NaBr catalysé par les ultrasons. Il a été établi par l'équipe de recherche de M. Claude Daneault que l'utilisation d'ultrason lors de la réaction d'oxydation était bénéfique; diminution du temps de réaction et possibilité de diminuer l'apport de réactif. Actuellement, la fibre oxydée est préparée en laboratoire en petite quantité, l'élaboration d'un sonoréacteur en mode semi-continu avec un potentiel de fabriquer 1 kilogramme/jour de fibres oxydées permettra de rendre ce procédé accessible au niveau industriel. L'oxydation de la fibre de bois offre la possibilité de production de nanofibrille de cellulose fonctionnalisée à l'aide de la cellulose oxydée.

La production de nanofibrilles de cellulose fonctionnalisées ouvre la porte à l'industrie papetière au domaine des nanocomposites. Le domaine des nanocomposites inclus : nouveaux agents de chélation, plusieurs types de polymères biodégradables, l'utilisation dans l'industrie pharmaceutique comme agent de relargage des médicaments, stockage d'énergie et plusieurs autres domaines innovateurs.

## Remerciements

Dans un premier temps, je remercie le Dr Claude Daneault mon directeur de recherche, de m'avoir transmis la passion pour la recherche. Cette passion pour la science va me permettre de poursuivre le développement de nouveaux produits innovateurs qui nous l'espérons aidera l'industrie canadienne des pâtes et papiers à redevenir un fleuron de l'industrie québécoise. Sa disponibilité, sa confiance et son expérience m'ont permis de bien concrétiser ce projet.

Je tiens aussi à remercier le Dr Robert Lanouette pour ses précieux conseils dans le domaine des designs expérimentaux.

Je tiens également à remercier le Dr Éric Loranger avec qui la mise au point d'un plan pilote a été possible. Le travail synergique chimiste-ingénieur a été une expérience très enrichissante et stimulante.

Je remercie l'ensemble de mes collègues et le personnel du CRML. Un remerciement particulier à M. Michaël Muller, stagiaire de l'Université de Metz qui a travaillé sur la calibration du sonoréacteur.

De plus, je veux remercier ma conjointe Véronique Smith pour son support et son encouragement. Aussi un merci à mes enfants, Élyott, Anaève et Myliah, pour leurs compréhensions envers le travail que j'effectuais à la maison lors de ma rédaction.

Je termine en remerciant la Chaire de recherche du Canada sur la fabrication de papier à valeur ajoutée et le Conseil national de la Recherche en Science Naturelles en Génie du Canada pour leur financement dans le projet.

*À la mémoire de Charles Édouard Bourassa*

*« La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information. »*

***Albert Einstein***

## Résumé

Avec le contexte économique actuel dans le domaine des pâtes et papiers au Canada, l'industrie se doit de diversifier ses produits mis en marché. La fermeture de plus de 20 usines depuis 2005, une baisse du PIB de l'industrie de 1,4 milliard CAD entre 1999-2008, une baisse de la demande de 2,4 %, une diminution du prix de la pâte de 20,9 % depuis juillet 2009. La délocalisation du secteur vers l'Asie et l'hémisphère sud sont autant de raisons pour laquelle l'industrie se doit d'être à l'avant plan de nouvelle technologie à base de fibre de bois. Pour augmenter leur rentabilité, l'industrie se doit de diversifier ses produits dans d'autres secteurs que le simple fabricant de papier impression-écriture. Sa diversification passe par l'élaboration de nouveaux papiers à valeur ajoutée (papier conducteur, papier bioactif, etc.), par l'utilisation de la biomasse forestière pour la production d'énergie, par l'utilisation de la biomasse forestière pour l'élaboration d'une plateforme de chimie verte, par l'utilisation de la lignine pour le développement de polymères et par l'utilisation de la fibre cellulosique pour la fabrication de nanomatériaux.

La fabrication de nanofibrille de cellulose peut devenir un des produits qui servira à diversifier la production des usines de pâtes et papiers. Les nanofibrilles de cellulose possèdent des propriétés mécaniques et chimiques exceptionnelles. Les nanofibrilles de cellulose sont fabriquées à partir d'une oxydation sélective de la pâte kraft de feuillu avec le système TEMPO- $\text{NaOCl}$ - $\text{NaBr}$ . L'oxydation sélective de l'alcool primaire en C6 du monomère de glucose sous forme de carboxylates engendre une modification chimique de la cellulose qui accroît l'hydrophilicité des fibrilles. Suite à cette oxydation, nous devons effectuer une désintégration mécanique de la fibre kraft de feuillu oxydée pour séparer les fibrilles. Le processus d'oxydation de la fibre par le système TEMPO- $\text{NaOCl}$ - $\text{NaBr}$  et sa défibrillation par la suite engendre une grande consommation d'énergie et de réactif qui rend le procédé difficilement accessible au milieu industriel.

L'utilisation des ultrasons lors de la réaction d'oxydation permet de réduire de 50% le temps de réaction et d'autant la consommation de produits chimiques. Actuellement le

processus d'oxydation s'effectue en mode discontinu pour une quantité de 20 grammes de pâte dans un réacteur en verre dans un bain à ultrason.

L'objectif principal de ce travail est d'élaborer un sonoréacteur en mode semi-continu afin d'être en mesure de transférer une réaction d'oxydation du mode discontinu en mode semi-continu.

Le transfert de réaction sera effectué en réalisant la calibration de l'activité acoustique des deux différents réacteurs, discontinu et semi-continu, par la méthode de Weissler. La méthode de Weissler quantifie le taux de production radicalaire en mesurant la formation d'iode moléculaire d'une solution aqueuse d'iodure de potassium sous ultrason.

Suite à sa calibration, le sonoréacteur pilote (mode semi-continu) a démontré une augmentation de la production radicalaire de 683 % à 170 kHz en comparaison avec l'utilisation d'un bain à ultrason à la même fréquence. Lors de la réaction d'oxydation, la puissance optimale utilisée dans le bain à ultrason à 170 kHz est de 1000 W. La puissance utilisée selon les résultats de calibration obtenue dans le sonoréacteur pilote est de 125 W soit une diminution de l'énergie appliquée de 87,5 %. Lors de la réaction d'oxydation, le taux de production des groupements carboxylates est de 2,6 mmol COOH kg/min dans le bain à ultrason et de 6,87 mmol COOH kg/min dans le sonoréacteur pilote soit une augmentation de 164% du taux de formation. Selon les résultats obtenus, l'utilisation d'un sonoréacteur en mode continu peut être envisageable pour la réaction d'oxydation de la cellulose par le système TEMPO- $\text{NaOCl}$ - $\text{NaBr}$  en industrie au niveau industriel.

## Mots Clés

Cellulose, carboxyle, aldéhyde, nanofibrille, nanocellulose, TEMPO, pâte kraft, oxydation, ultrasons, sonochimie, sonoréacteur, cavitation acoustique

## Table des Matières

Avant-propos.....	ii
Remerciements.....	iii
Résumé.....	v
Mots Clés.....	vi
Table des Matières .....	vii
Liste des Figures .....	x
Liste des Tableaux.....	xii
Liste des Équations .....	xiv
Liste des Abréviations.....	xv
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1    Problématique et objectif.....	1
1.2    Approche de projet.....	2
Chapitre 2 - Théorie .....	4
2.1    Les ultrasons .....	4
2.1.1    Historique .....	4
2.1.2    Utilisation des ultrasons en chimie, la sonochimie.....	5
2.2    Principes généraux des ultrasons .....	6
2.2.1    Les ultrasons une onde élastique .....	6
2.2.2    La cavitation acoustique .....	7
2.2.3    Formation de la bulle de cavitation .....	7
2.2.4    La sonochimie.....	9
2.2.5    Pression acoustique reliée à l'amplitude des ondes.....	11
2.2.6    Absorption des ultrasons.....	13
2.2.7    Les facteurs qui influencent la cavitation .....	13



2.2.7.1	La puissance .....	13
2.2.7.2	La pression .....	14
2.2.7.3	La fréquence.....	14
2.2.7.4	La température .....	14
2.2.7.5	Les gaz dissous.....	15
2.2.7.6	Le type de liquide.....	16
2.2.8	Le type de cavitation.....	16
2.2.9	Standardisation de la cavitation transitoire.....	17
2.2.10	Types de réacteur sonochimique .....	19
2.2.11	Applications sonochimiques.....	20
2.2.11.1	Le nettoyage .....	20
2.2.11.2	Le dégazage.....	21
2.2.11.3	L'émulsification .....	22
2.2.11.4	La dispersion .....	22
2.2.11.5	Les réactions chimiques .....	22
2.3	Modification de la surface des fibres de cellulose.....	22
2.3.1	Oxydation de la cellulose par le système Ac-TEMPO- NaOCl-NaBr .....	23
2.3.2	Oxydation des polysaccharides sous ultrason et utilisation du système TEMPO-NaOCl-NaBr .....	25
Chapitre 3 - Matériels et méthodes .....		27
3.1	Matériaux et produits chimiques.....	27
3.2	Détermination des groupements carboxylates .....	27
3.3	Méthodologie de l'oxydation dans le sonoréacteur en discontinu.....	28
3.4	Sonoréacteur en mode discontinu .....	28
3.5	Réaction d'oxydation de la cellulose par le système TEMPO-NaBr- NaOCl dans le sonoréacteur pilote .....	29
3.6	Calibration de la sonochimie du sonoréacteur .....	30
3.6.1	Calibration radicalaire du sonoréacteur .....	30
3.6.2	Calibration de la puissance calorimétrique acoustique du sonoréacteur .....	31
3.6.3	Design expérimental par le logiciel JMP de SAS institute Inc. ....	31
3.6.3.1	Évaluation de 3 designs de couplage de fréquence.....	34

3.6.3.2	Évaluation de 3 designs à une fréquence unique .....	34
3.6.3.3	Chaque design de couplage est constitué de 2 blocs .....	34
3.6.4	Analyse statistique des résultats .....	34
3.6.4.1	Exemple de la résultante du design sur la production radicalaire.....	34
Chapitre 4 - Résultats.....		36
4.1	Conception d'un sonoréacteur .....	36
4.2	Calibration du sonoréacteur en mode monofréquence .....	40
4.2.1	Capacité calorifique acoustique.....	40
4.2.2	Production iode moléculaire .....	47
4.3	Calibration des multifréquences .....	53
4.3.1	Capacité calorifique acoustique.....	53
4.3.1.1	Multifréquence en mode simultanée .....	56
4.3.1.2	L'analyse statistique du modèle linéaire de l'émission en mode alterné.....	59
4.3.1.3	Comparatif de la puissance calorifique acoustique entre une multifréquence en mode simultanée et en mode additionnée .....	63
4.3.2	Production iode moléculaire .....	66
4.3.2.1	Calibration en mode face/face :.....	66
4.3.3	Calibration en mode alterné.....	70
4.4	Transfert d'une réaction d'oxydation d'un mode discontinu à un mode semi-continu.....	78
Chapitre 5 - Conclusions.....		87
Chapitre 6 - Recommandation .....		90
Bibliographie.....		91

## Liste des Figures

Figure 1.1 :	Schéma du projet .....	3
Figure 2.1 :	Domaine ultrasonore et ses applications .....	6
Figure 2.2 :	L'onde ultrasonique dans un milieu liquide .....	6
Figure 2.3 :	Cycle de croissance de la bulle de cavitation .....	8
Figure 2.4 :	Illustration des zones de compression et raréfaction.....	8
Figure 2.5 :	Sonolyse de l'eau.....	10
Figure 2.6 :	Illustration des zones de la bulle de cavitation.....	10
Figure 2.7 :	Sonde ultrasonique .....	12
Figure 2.8 :	Plaque ultrasonique .....	12
Figure 2.9 :	Recombinaison des radicaux lors de la sonolyse de l'eau sous saturation d'oxygène .....	16
Figure 2.10 :	Bain ultrason Branson 8510 .....	19
Figure 2.11 :	Sonde ultrasonique de laboratoire .....	20
Figure 2.12 :	Tube ultrasonique à débit continu .....	20
Figure 2.13:	Effet de l'érosion acoustique sur un papier d'aluminium à 170 kHz (A) et à 40 kHz (B). .....	21
Figure 2.14 :	Structure de la cellulose.....	22
Figure 2.15 :	Structure du TEMPO et 4-acétamido TEMPO.....	23
Figure 2.16 :	Oxydation de la cellulose par le 4-acétamido-TEMPO.....	24
Figure 3.1 :	Réacteur ultrasonique de 2 litres en mode discontinu .....	29
Figure 4.1 :	Dessin DAO du sonoréacteur en mode semi-continu de 45 litres.....	37
Figure 4.2 :	Montage final du sonoréacteur en mode semi-continu.....	38
Figure 4.3 :	Sonotube.....	39
Figure 4.4 :	Configuration des Vibra-bar®.....	39
Figure 4.5 :	Exemple de graphique utilisé pour le calcul de la capacité calorifique acoustique.....	40
Figure 4.6 :	Vérification de la loi normale .....	42
Figure 4.7 :	Comparatif des capacités calorimétrique acoustique.....	45
Figure 4.8 :	Comparaison des régressions linéaires des capacités calorimétriques acoustiques.....	46
Figure 4.9 :	Relation utilisée pour la détermination de la production d'iode moléculaire .....	47

Figure 4.10 : Comparatif des taux de production d'iode moléculaire .....	49
Figure 4.11 : Taux de production d'iode moléculaire en monofréquence .....	52
Figure 4.12 : Analyse statistique Anova du Cp simultanée 68 kHz / 40 kHz face/face.....	56
Figure 4.13 : Analyse statistique Anova du Cp simultanée 68 kHz / 170 kHz face/face.....	57
Figure 4.14 : Analyse statistique Anova du Cp simultanée 40 kHz / 170 kHz face/face.....	58
Figure 4.15 : Analyse statistique Anova du Cp simultanée 68 kHz / 40 kHz alternés.....	59
Figure 4.16 : Analyse statistique Anova du Cp simultanée 68 kHz / 170 kHz alternés.....	60
Figure 4.17 : Analyse statistique Anova du Cp simultanée 40 kHz / 170 kHz alternés.....	61
Figure 4.18 : Comparaison des moyennes en simultanée .....	63
Figure 4.19 : Comparaison des capacités acoustiques calorifiques .....	66
Figure 4.20 : Linéarité des résultats de l'essai 68 kHz/40 kHz face/face .....	68
Figure 4.21 : Linéarité des résultats de l'essai 68 kHz/170 kHz face/face .....	69
Figure 4.22 : Linéarité des résultats de l'essai 40 kHz/170 kHz face/face .....	70
Figure 4.23 : Linéarité des résultats de l'essai 68 kHz/40 kHz alterné.....	71
Figure 4.24 : Vérification de la linéarité des résultats de l'essai 68 kHz/170 kHz alterné.....	72
Figure 4.25 : Vérification de la linéarité des résultats de l'essai 40 kHz/170 kHz alterné.....	73
Figure 4.26 : Comparaison des moyennes du taux de production d'iode moléculaire en mode simultanée .....	75
Figure 4.27 : Graphique comparatif des taux de production d'iode moléculaire .....	78
Figure 4.28 : Courbe du taux de formation du $I_3^-$ corrigé et non corrigé.....	81
Figure 4.29 : Taux de formation en $I_3^-$ versus la concentration carboxylates.....	82
Figure 4.30 : Effet du taux de production en carboxylate selon le taux de production du tri-iodine.....	85

## Liste des Tableaux

Tableau 2.1 : Conductivité thermique de certain gaz .....	15
Tableau 3.1 : Plan expérimental mono fréquence .....	32
Tableau 3.2 : Design expérimental à deux fréquences en simultanées .....	33
Tableau 4.1 : Capacité calorifique acoustique des monofréquences .....	41
Tableau 4.2 : Analyse statistique de la capacité calorimétrique acoustique des monofréquences selon la configuration des émetteurs .....	43
Tableau 4.3 : Analyse statistique inter monofréquences en configuration face à face .....	44
Tableau 4.4 : Analyse statistique inter monofréquences en configuration alternée .....	44
Tableau 4.5 : Taux de production d'iode moléculaire des monofréquences .....	48
Tableau 4.6 : Analyse statistique des monofréquences selon la configuration des émetteurs .....	50
Tableau 4.7 : Analyse statistique inter monofréquences en configuration face à face .....	51
Tableau 4.8 : Analyse statistique inter monofréquences en configuration alternée .....	51
Tableau 4.9 : Capacité calorifique acoustique en multifréquence simultanée .....	54
Tableau 4.10 : Capacité calorifique acoustique en monofréquence additionnée .....	55
Tableau 4.11 : Analyse comparative des moyennes multifréquence simultanées .....	62
Tableau 4.12 : Analyse comparative du même couple de fréquence entre le mode additionné et dual.....	64
Tableau 4.13 : Analyse des moyennes selon les différents modes d'émissions (dual vs additionné) et de configuration (alterné vs face/face) .....	65
Tableau 4.14 : Production d'iode moléculaire en multifréquences.....	67
Tableau 4.15 : Analyse comparative des moyennes ( $\mu\text{M}/\text{min}$ ) du mode simultané.....	74
Tableau 4.16 : Production iode moléculaire ( $\mu\text{M}/\text{min}$ ) monofréquence additionnée .....	76
Tableau 4.17 : Analyse comparative des moyennes du mode simultané avec le mode additionné. ....	77
Tableau 4.18 : Taux de production en tri-iodine dans le sonoreacteur .....	80
Tableau 4.19 : Concentration en carboxylate comparée aux taux de production en tri-iodine .....	82

Tableau 4.20 : Comparaison suite aux oxydations de la pâte kraft dans le réacteur en verre et dans le sonoréacteur à 170 kHz. ....	83
--	----

## Liste des Équations

$P_{(t)} = P_{\max} \sin (2\pi t + \Phi)$	Équation 2.1..... 7
$f = c / \lambda$	Équation 2.2..... 7
$C_s = p \times H$	Équation 2.3..... 9
$P = P_h + P_a$	Équation 2.4..... 11
$P_a = (2 \rho c I)^{1/2}$	Équation 2.5..... 11
$Z = \rho c$	Équation 2.6..... 13
$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^\circ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	Équation 2.7..... 17
$\text{I}_2 + \text{I}^- \leftrightarrow \text{I}_3^-$	Équation 2.8..... 18
$C = A_\lambda / \varepsilon_\lambda \quad l$	Équation 2.9..... 18
$\text{PCA} = (dT/dt) \times C_p \times m$	Équation 2.10..... 18
$\text{Na}^+ + \text{Br}^- + \text{Na}^+ + \text{OCl}^- \rightarrow \text{OBr}^- + \text{NaCl} + \text{Na}^+$	Équation 2.11 ..... 24

## Liste des Abréviations

AcTEMPO	4-acétamido TEMPO
Atm	atmosphère
Cp	Capacité calorifique
°C	Degré Celcius
Hz	Hertz
K	Degré Kelvin
NFC	Nanofibrille cellulose
NCC	Nanocristalline cellulose
W	Watt
P	Pression totale
Pa	Pression acoustique
Ph	Pression hydrostatique
Système AcTEMPO-NaOCl-NaBr	SAcT
US	Ultrason



# Chapitre 1 - Introduction

La diversification des produits fabriqués par l'industrie des pâtes et papiers demeure un enjeu de taille pour les prochaines années. L'industrie se doit de mettre en marché divers autres produits à base de fibre de bois autres que les produits du papier. La production industrielle de cellulose oxydée peut entrer dans ce cadre de diversification. La majeure partie des équipements qui sont utilisés dans ce procédé sont déjà sur place ce qui engendre de simples modifications des ressources matérielles disponibles sans investissement majeur. L'industrie possède aussi plusieurs infrastructures qui ne sont pas actuellement en service avec la fermeture de plusieurs machines à papier depuis le début des années 2000. Dans le même ordre d'idées, la cellulose oxydée est un précurseur pour la fabrication de nanofibrilles de cellulose fonctionnalisée. Ce composé est biodégradable et provient d'une source renouvelable de matières premières, les arbres. Les recherches actuelles tentent de mettre en évidence que l'utilisation des NFC (nanofibrilles de cellulose) peut permettre le remplacement de plusieurs types de polymères synthétiques à base de pétrole. Différents paramètres mécaniques et chimiques les rendent même supérieurs à plusieurs polymères synthétiques. Avec l'importance actuelle de diminuer notre dépendance aux produits fossiles et d'effectuer une production industrielle plus «verte» et respectueuse de l'environnement, la NFC est probablement la production innovatrice des prochaines années.

## 1.1 Problématique et objectif

La voie choisie pour la fabrication de nanofibres de cellulose est une oxydation de la cellulose par le système TEMPO-NaOCl-NaBr. Il a été établi que l'utilisation des ultrasons dans le cadre de cette réaction diminue le temps de réaction de 50% selon l'étude de *Rataz et al* [1] et une augmentation en groupements carboxylates de 15% selon *Mishra et al* [2] sans détérioration de la structure cellulosique. La production industrielle de cellulose oxydée est difficilement envisageable en mode discontinu.

Le défi de nos travaux est de transférer l'oxydation de la cellulose avec le système AcTEMPO-NaOCl-NaBr sous ultrason d'un sonoréacteur de laboratoire en mode discontinu (2 litres) à un sonoréacteur en mode semi-continu d'une capacité de 45 litres.

Le second objectif de notre étude est d'effectuer dans la mesure du possible la calibration de l'intensité sonochimique avec l'iode moléculaire afin de transférer la réaction d'oxydation. Selon les conditions ultrasoniques optimales déterminées dans le réacteur de 2 litres [2], nous effectuerons la calibration du réacteur discontinu avec l'aide de la méthode de Weissler pour déterminer la production d'iode moléculaire.

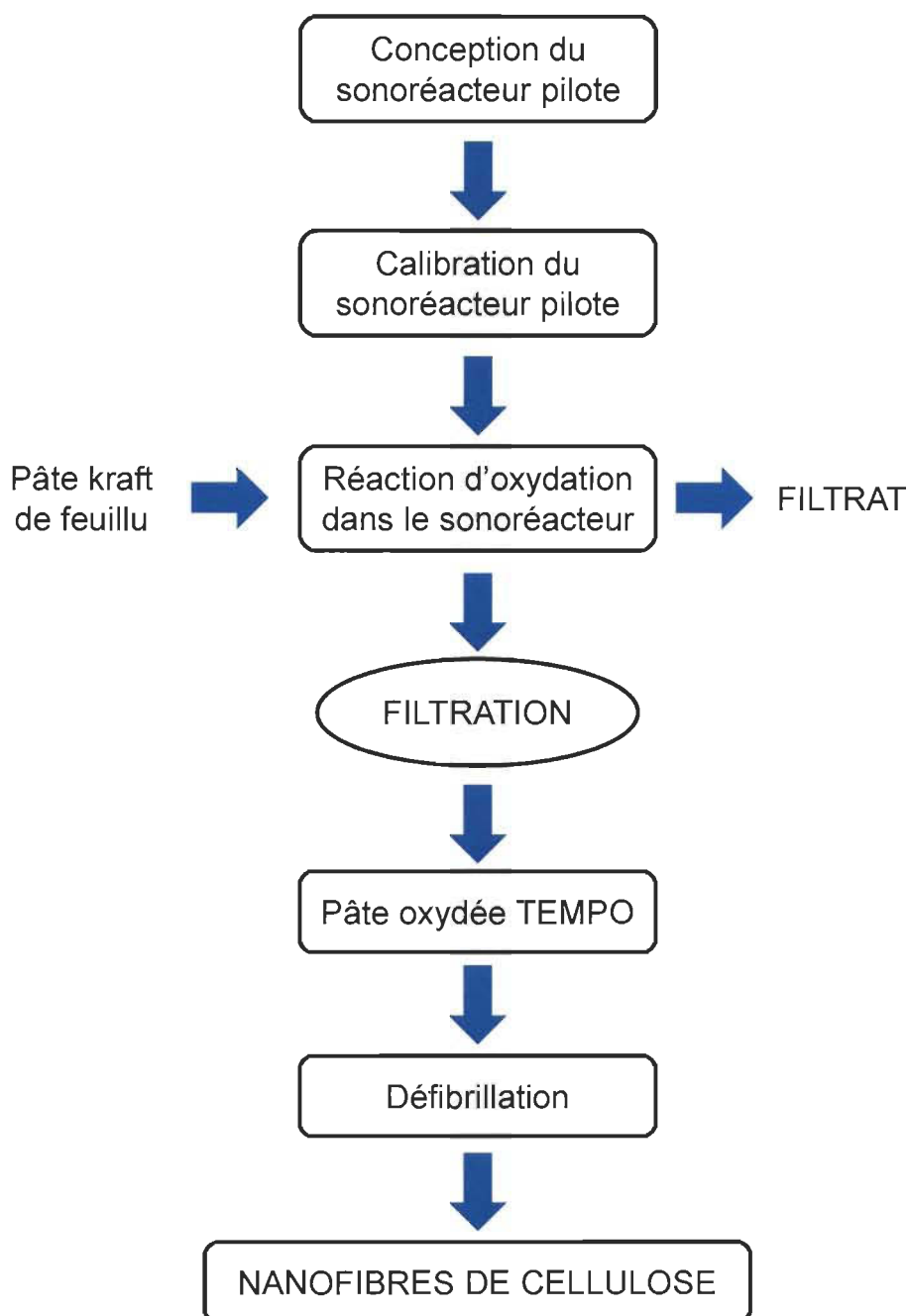
Suite à la calibration du sonoréacteur en mode semi-continu par la méthode de Weissler, nous évaluerons le taux de production d'iode moléculaire en fonction de la puissance appliquée. En utilisant une régression linéaire des points de calibration, nous déterminerons la puissance à appliquer pour obtenir un taux de production d'iode moléculaire similaire à celui obtenu dans le réacteur de 2 litres. Suite à la détermination de ces conditions, nous les utiliserons pour optimiser l'oxydation de la cellulose par le système TEMPO-NaOCl-NaBr dans le sonoréacteur en semi continu.

Pour des fins de comparaison, une réaction d'oxydation sera effectuée dans le réacteur en mode discontinu selon le paramètre ultrasonique optimal et en utilisant les mêmes quantités de réactifs que la réaction dans le sonoréacteur.

## **1.2 Approche de projet**

Au cours des dernières années, plusieurs travaux ont démontré l'efficacité du réactif TEMPO à oxyder sélectivement l'hydroxyle primaire de la cellulose en groupements carboxyles. Dans certains de ces travaux des réacteurs sonochimiques de laboratoire ont été utilisés. Les réacteurs étaient des bacs à ultrasons (40 kHz) ou des sondes à ultrasons (22 kHz) à faible puissance (300-600 W) en boucle fermée (batch). C'est véritablement une approche de laboratoire puisqu'ils se doivent de travailler à faible concentration pour avoir un milieu homogène. L'inhomogénéité du champ ultrasonore est problématique puisque les paramètres géométriques du réacteur influent sur l'efficacité des ultrasons. La conception du réacteur pilote en semi continu avec des transducteurs que nous

désirons concevoir teindra compte à la fois des contraintes de la chimie, de celles du génie chimique (mélange) et de celles de l'acoustique (transmission des vibrations). La figure 1.1 représente le cheminement que nous nous sommes proposés dans ce travail pour développer un sonoréacteur en mode semi-continu.



**Figure 1.1 : Schéma du projet**

## Chapitre 2 - Théorie

### 2.1 Les ultrasons

De nos jours, l'utilisation des ultrasons est surtout associée à la médecine avec les échographies pour le développement embryonnaire, au test mécanique non destructif des matériaux et à la technologie des SONARS dans le domaine maritime. Les ultrasons sont des ondes acoustiques sinusoïdales dont la plage de fréquence se situe entre 16 kHz et 10 MHz. L'unité de mesure des ultrasons se nomme Hertz (Hz). L'utilisation des ultrasons en chimie n'était qu'une simple curiosité il y a quelques années. Le concept de la cavitation acoustique était peu connu dans le domaine de la chimie appliquée. Avec le prix élevé des réactifs en chimie organique et leur grande toxicité, l'utilisation des ultrasons est devenue une avenue intéressante pour le chimiste pour diminuer l'utilisation de réactifs et les temps de réaction. Depuis les 20 dernières années, plusieurs recherches ont été effectuées sur l'utilisation des ultrasons lors de réaction chimique, la sonochimie est née.

Les avantages de la sonochimie sont multiples; l'utilisation d'un milieu réactionnel organique ou aqueux, la production de radicaux lors de la cavitation et la production de zones de haute vitesse lors de l'éclatement de la bulle de cavitation. L'utilisation des ultrasons est aussi associée au domaine de la chimie verte, car il diminue la consommation d'énergie pour certaines réactions chimiques et diminue l'utilisation de divers réactifs toxiques pour l'environnement. Lors de la présente étude, seulement le milieu aqueux a été étudié.

#### 2.1.1 Historique

L'établissement des ultrasons a été effectué lors de la découverte des effets piézoélectriques par les Curie en 1880. L'effet ultrasonique est obtenu par un convertisseur d'énergie qui est composé de matériaux piézoélectriques. Ces matériaux répondent à une induction d'un courant électrique sur des faces opposées avec des changements sur la dimension des matériaux.

Avec l'application d'un champ électrique de haute fréquence, les matériaux convertissent l'énergie électrique en énergie de vibration mécanique. Ce potentiel électrique à haute alternance génère des ultrasons [3]. Durant les années 1900, plusieurs types de matériaux ont été utilisés pour développer des convertisseurs ultrasoniques de plus en plus performants.

La majeure partie des découvertes ont été effectuées durant la seconde guerre mondiale avec le développement des SONARS par les Britanniques pour la détection des sous-marins allemands dans l'océan atlantique. Depuis 1945, la compréhension du phénomène de cavitation acoustique s'est accentuée par les recherches appliquées de divers physiciens. Le développement de nouveaux matériaux piézoélectrique et le développement de nouveaux circuits électroniques a permis l'utilisation des ultrasons dans plusieurs domaines autres que militaire; médical, analyse des matériaux, en chimie, etc.

### **2.1.2 Utilisation des ultrasons en chimie, la sonochimie**

Dans un premier temps, l'utilisation de la puissance des ultrasons par les chimistes est une nouvelle avenue pour l'application d'une énergie d'activation différente de ce qu'il est présentement utilisé soit, le chauffage, la lumière et la pression. Le premier chimiste qui étudié l'effet des ultrasons au travers un liquide est Alfred L. Loomis en 1927, la sonochimie est née [4].

Les avantages des ultrasons viennent de la cavitation acoustique qui se traduit par la génération de bulles de cavitation. La formation de ces bulles se produisent lors des cycles de raréfaction des vagues ultrasoniques qui crée des zones de vides dans le milieu. Ces zones de vide engendrent un secteur à haute pression ( $>100$  atm) et de hautes températures ( $>5000$  K) [5]. La bulle de cavitation engendre la formation de radicaux pouvant être utiles pour diverses réactions. L'éclatement de la bulle engendre une zone de haute vitesse qui produit une augmentation de la vitesse des molécules dans cette région. Ces différents effets seront plus détaillés dans les sections suivantes.

## 2.2 Principes généraux des ultrasons

### 2.2.1 Les ultrasons une onde élastique

Les ultrasons sont des ondes acoustiques qui sont mesurées en Hertz ( $1 \text{ Hz} = 1 \text{ cycle/seconde}$ ). Le domaine des ultrasons se situe entre 18 kHz et 10 MHz (Figure 2.1.).

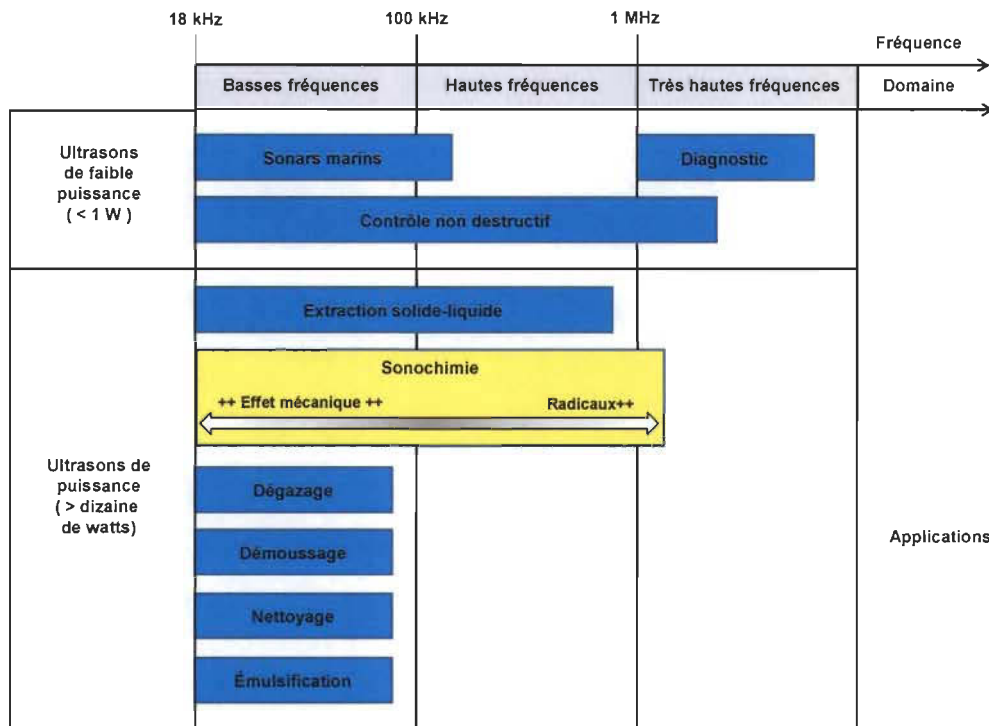


Figure 2.1 : Domaine ultrasonore et ses applications

Le nombre de cycles/seconde est associé à la fréquence ( $f$ ) appliquée et l'amplitude des cycles est associée à l'intensité appliquée ( $W$ ) (Figure 2.2) par le générateur ultrasonique.

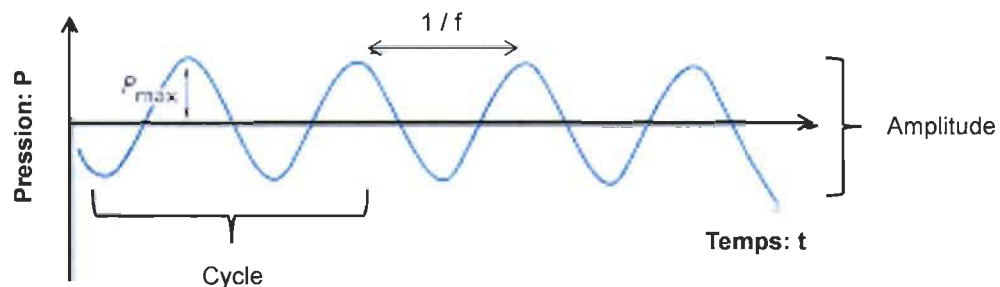


Figure 2.2 : L'onde ultrasonique dans un milieu liquide

Les deux paramètres les plus évidents pour la caractérisation d'une onde de pression alternative sont la fréquence ( $f$ ) et l'amplitude ( $P$ ). L'équation 2.1 fournit une forme simplifiée de l'évolution de la pression ( $P_{(t)}$ ) en un point donné d'un milieu tel que de l'eau :

$$P_{(t)} = P_{\max} \sin (2\pi t + \Phi) \quad \text{Équation 2.1}$$

$P_{\max}$  = amplitude maximale

$t$  = temps

$\Phi$  = phase

La fréquence ( $f$ ) (en Hz) d'une onde de pression s'exprime par la relation (Équation 2.2)

$$f = c / \lambda \quad \text{Équation 2.2}$$

$c$  = vitesse du son dans un milieu donné (1 430 m/s dans l'eau )

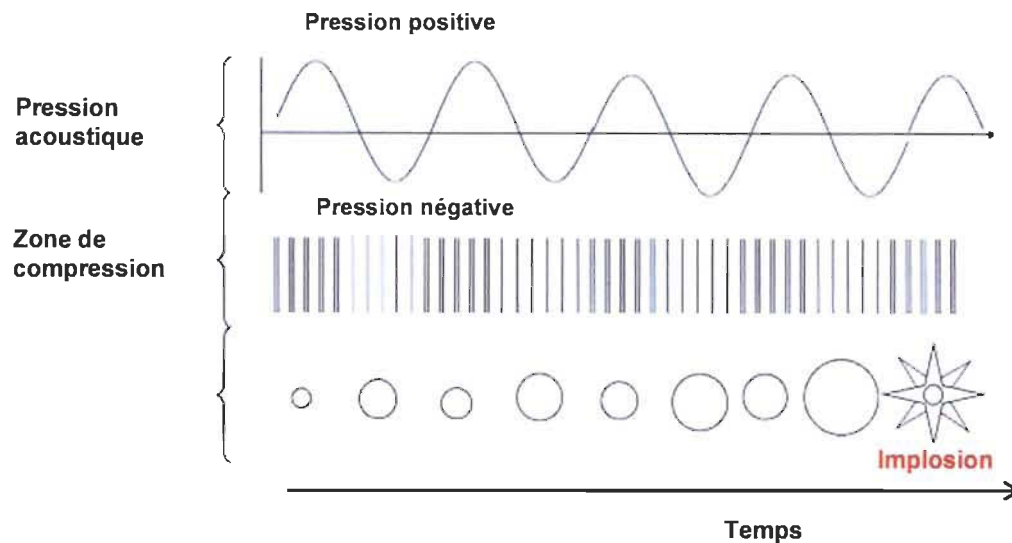
$\lambda$  = Longueur d'onde (m)

## 2.2.2 La cavitation acoustique

L'effet des ultrasons en sonochimie est associé au phénomène de cavitation acoustique. La cavitation acoustique débute par un phénomène de nucléation d'une bulle de vapeur provenant d'une diminution de la pression en maintenant une température constante [4-5]. Plusieurs facteurs influencent la formation de la cavitation lors d'application des ultrasons en milieu aqueux. Elles doivent être prises en compte par le chimiste pour effectuer une sonochimie efficace selon les besoins requis.

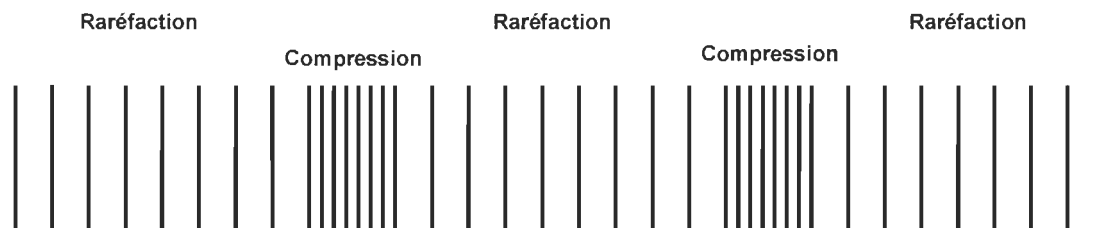
## 2.2.3 Formation de la bulle de cavitation

La formation de la bulle de cavitation permet de transformer la faible densité d'énergie provenant des ondes ultrasoniques en une énergie supérieure lors de l'implosion de la bulle de cavitation. La propagation des vagues ultrasoniques dans un milieu aqueux se résume à des zones de compression et de raréfaction qui donnent lieu à la formation des bulles de cavitation (Figure 2.3) [3-4].



**Figure 2.3 : Cycle de croissance de la bulle de cavitation**

L'intensité appliquée influence la pression acoustique des zones de compression et de raréfaction des ondes ultrasonique à travers un système aqueux. C'est lors des zones de raréfaction que la bulle de cavitation croît et finit par imploser. Lors des zones de compression (Figure 2.3), la pression est supérieure à la pression normale et les zones de raréfaction (Figure 2.4) ont des pressions qui sont inférieures à la pression normale [4].



**Figure 2.4 : Illustration des zones de compression et raréfaction**

Lors des zones de haute pression, la distance entre les molécules diminue et durant les zones de raréfaction la distance entre les molécules augmente. Lorsqu'une zone de raréfaction obtient une pression suffisamment négative, la distance critique moléculaire est atteinte et la phase liquide se disloque, les cavités apparaissent par le phénomène de nucléation et les bulles de cavitation commencent à croître.



La croissance des bulles de cavitation croît avec le cycle de raréfaction. Après quelques cycles de raréfaction, la bulle de cavitation atteint une pression négative maximale. La bulle de cavitation implos et une énorme quantité d'énergie est libérée dans le milieu. C'est ce phénomène de diffusion que l'on appelle la sonochimie.

#### 2.2.4 La sonochimie

Il existe deux types de sonochimie, la *vraie* sonochimie qui provient des effets de la cavitation homogène et la *fausse* sonochimie qui provient de la cavitation hétérogène [3]. La *vraie* sonochimie est associée à la production radicalaire causée par le transfert de masse lors de la croissance de la bulle de cavitation. La *fausse* sonochimie est associée aux effets de transfert de matière ou «effet mécanique» provenant de l'implosion de la bulle de cavitation. La sonochimie a lieu lors de la croissance finale de la bulle de cavitation et lors de son implosion. La bulle de cavitation oscille dans le champ ultrasonique et atteint une pression élevée (< 20 atm) ainsi qu'une température élevée maximale de 5000 K.

Lors de la croissance de la bulle de cavitation, il y a un transfert de matière entre la zone liquide (eau) vers l'intérieur de la bulle. Les gaz dissous provenant du milieu et la vapeur du milieu (eau) se diffusent dans la bulle selon la loi de Henry lors de zone de raréfaction. Par définition la loi de Henry énonce qu'à température constante et à saturation, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide [6].

##### **Loi de Henry :**

$$C_s = p \times H$$

Équation 2.3

$C_s$  = concentration maximale du gaz

$p$  = pression partielle du gaz

$H$  = constante de Henry

Ce phénomène est appelé diffusion rectifiée [6]. La haute température et la pression élevée sont des conditions idéales pour la formation de radicaux. En milieu aqueux, la va-

peur d'eau au sein de la bulle de cavitation se décompose en divers produits (Figure 2.5), c'est ce qu'on appelle la sonolyse de l'eau [3].

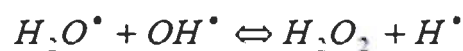
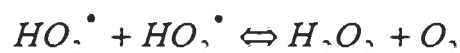
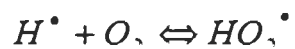
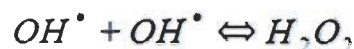
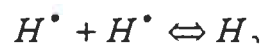
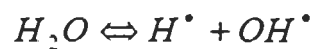


Figure 2.5 : Sonolyse de l'eau

La bulle de cavitation contient globalement trois zones (Figure 2.6). La zone aqueuse où la cinétique de la réaction augmente. La zone d'interface où il y a présence de radicaux et la formation du peroxyde d'hydrogène.

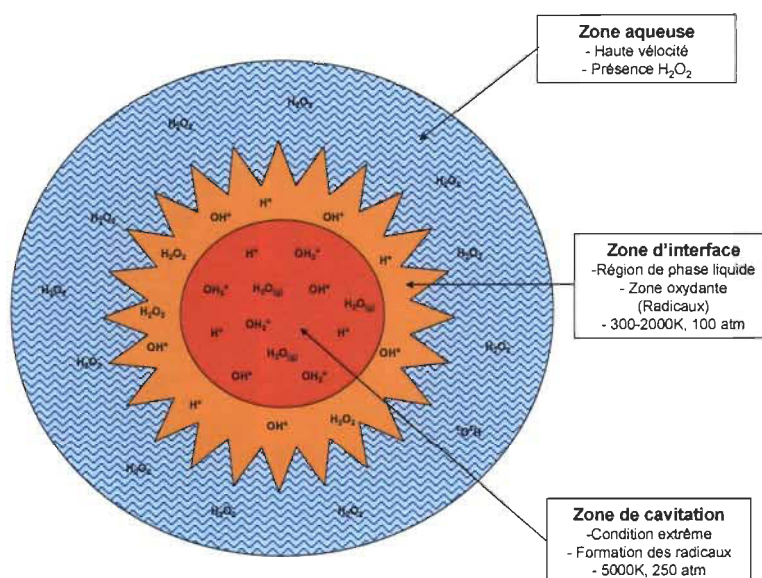


Figure 2.6 : Illustration des zones de la bulle de cavitation

La zone de cavitation est l'endroit où la température est extrême (5000 K) et la pression élevée (250 atm) et où la sonolyse de l'eau se produit. La zone qui intéresse le chimiste est la zone d'interface, car les produits de la sonolyse de l'eau peuvent être utilisés lors de réaction et la zone aqueuse pour les effets mécaniques.

Divers effets peuvent influencer la formation de la bulle cavitation soit l'intensité appliquée, l'absorption des ondes ultrasoniques et les facteurs qui influencent la qualité de la cavitation.

### 2.2.5 Pression acoustique reliée à l'amplitude des ondes

Comme nous pouvons le constater dans l'équation 2-4, la pression hydrostatique est stable dans un réacteur sonochimique, car le volume d'eau est constant et nous ne sommes pas en milieu pressurisé. Par conséquent, la variable qui peut faire augmenter la pression totale du système est la pression acoustique [3].

$$P = P_h + P_a \quad \text{Équation 2.4}$$

$P$  = Pression totale

$P_h$  = Pression hydrostatique

$P_a$  = Pression acoustique

La pression acoustique est associée à l'intensité appliquée au système par le générateur ultrasonique aux éléments piézoélectriques. La pression acoustique peut être déterminée par cette équation mathématique 2.5 [3], elle permet de constater l'effet de l'intensité appliqué par surface sur la pression acoustique.

$$P_a = (2 \rho c I)^{1/2} \quad \text{Équation 2.5}$$

$I$  = Intensité ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )

$P_a$  = Pression acoustique (atm)

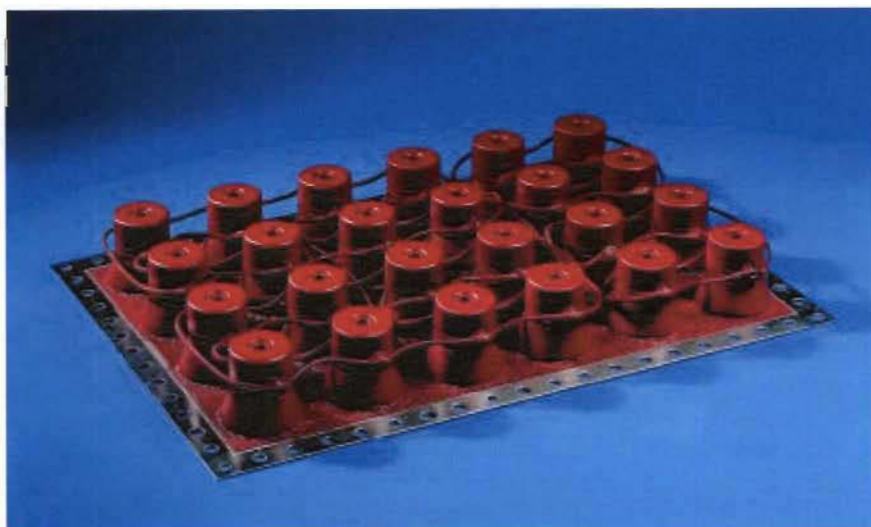
$\rho$  = Densité du milieu (eau =  $1000 \text{ kg}/\text{m}^3$ )

$c$  = Vitesse du son (eau =  $1430 \text{ m}/\text{s}$ )

C'est avec ces paramètres que l'on configure les instruments en sonochimie, soit une sonde (Figure 2.7) ou une surface plane (Figure 2.8) comme les bains de nettoyage par ultrason. Plus l'intensité est focalisée sur une faible surface de transmission plus la pression acoustique est intense dans le milieu, car il y a moins de perte d'énergie lors de la transmission de l'énergie acoustique de l'élément piézoélectrique au milieu.



**Figure 2.7 : Sonde ultrasonique**



**Figure 2.8 : Plaque ultrasonique**

## 2.2.6 Absorption des ultrasons

Le milieu dans lequel les ondes ultrasoniques sont transmises, affecte la propagation de celle-ci. Plus la distance entre l'émetteur augmente plus l'intensité des ultrasons diminue et par conséquent plus l'effet de cavitation décroît. L'atténuation de l'intensité peut être associée à l'absorption de l'onde par le milieu. L'impédance acoustique se traduit par (Équation 2.6) :

$$Z = \rho c \quad \text{Équation 2.6}$$

$Z$  = Impédance acoustique (  $\times 10^6 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^3$  )

$\rho$  = Densité du milieu

$c$  = Vitesse du son dans le milieu

Par exemple, l'eau à 20°C a une impédance acoustique de  $1,48 \times 10^6 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ . Lorsque des ultrasons sont appliqués en milieu aqueux, la pression acoustique diminue de  $1,48 \times 10^6 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ . Les matériaux comme le verre ( $13,1 \times 10^6 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ ), l'acier inoxydable ( $45,7 \times 10^6 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ ) ou l'aluminium ( $17,3 \times 10^6 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ ) engendrent aussi cet effet.

Par conséquent les matériaux ou liquide qui entrent en contact avec l'onde ultrasonique doivent être pris en considération lors de l'établissement d'un réacteur sonochimique pour minimiser l'absorption de l'intensité ultrasonique et éviter ainsi l'application d'une puissance supplémentaire pour contrer cet effet. Ce paramètre exerce une influence majeure sur la production de bulle de cavitation.

## 2.2.7 Les facteurs qui influencent la cavitation

Il existe six principaux facteurs qui influencent la cavitation acoustique soit: la puissance, la pression, la fréquence, la température, les gaz dissous et le type de liquide.

### 2.2.7.1 La puissance

La puissance appliquée est le paramètre ayant le plus d'effet perceptible au niveau de la cavitation. Pour atteindre le seuil de cavitation, il est nécessaire d'appliquer une puis-

sance minimale au milieu (Équation 2.4). Une augmentation de la puissance se traduit par une pression acoustique plus élevée et par conséquent une plus grande densité de bulle de cavitation.

#### **2.2.7.2 La pression**

La pression extérieure est aussi un paramètre important, plus la pression hydrostatique augmente plus le seuil de cavitation est élevé. Une pression hydrostatique élevée se traduit par une augmentation des forces de cohésion du liquide. Ces forces de cohésion plus intense demandent par conséquent une pression acoustique plus élevée pour atteindre le seuil de cavitation (Équation 2.4).

#### **2.2.7.3 La fréquence**

Un autre effet important à prendre en considération est la fréquence appliquée. Lorsque la fréquence appliquée augmente, la production et l'intensité de la cavitation dans un liquide diminuent. À haute fréquence ( $> 1$  MHz), les cycles sont très rapides et le temps en pression négative (zone de raréfaction) est trop court pour engendrer la croissance de la bulle de cavitation [1]. Selon différentes études le domaine de fréquence entre 20 – 500 kHz est croissant pour la production de radicaux, mais en décroissance pour la production d'effet mécanique lors de l'implosion de la bulle de cavitation. Pour des fins de comparaison qualitative, prenons deux fréquences différentes, soit 20 kHz et 500 kHz. Il faudra une intensité supérieure appliquée à 20 kHz pour obtenir le même effet de production de radicaux qu'à 500 kHz. Par conséquent, l'énergie dissipée lors de l'implosion sera supérieure à 20 kHz ce qui se traduit par un effet mécanique supérieur. En résumé, si un effet mécanique est recherché, les basses fréquences seront favorisées. Si un taux de production de radicaux est important pour la sonoréaction, les hautes fréquences seront envisagées.

#### **2.2.7.4 La température**

L'effet de la température est directement associé à la pression de vapeur (loi de Henry). Plus le milieu augmente en température plus la pression acoustique requis pour créer la zone de cavitation sera faible. Nous pouvons ainsi associer la température à la densité du

milieu (Équation 2.5) Donc, plus un milieu augmente en température, plus la cohésion entre les molécules diminue, plus la pression acoustique requise pour atteindre le seuil de cavitation est élevée.

### 2.2.7.5 Les gaz dissous

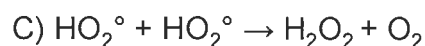
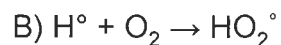
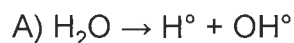
Le premier facteur qui influence la cavitation acoustique est associé au gaz dissout. Il y a deux principaux effets dus à la saturation en gaz d'un milieu ultrasonique. La stabilisation de la cavitation par la faible conductivité thermique de certains gaz (Tableau 2.1) et leur capacité de transferts d'électron engendrent une production de radicaux plus intense avec moins d'énergie dissipée lors de l'implosion [7].

**Tableau 2.1 : Conductivité thermique de certain gaz**

<b>Gaz</b>	<b>Conductivité thermique (W/m•K)</b>
Argon	$17,72 \times 10^{-3}$
Hélium	$151,3 \times 10^{-3}$
Néon	$49,1 \times 10^{-3}$
Krypton	$9,43 \times 10^{-3}$
Oxygène	$26,58 \times 10^{-3}$
Azote	$25,83 \times 10^{-3}$

Alors que l'emploi de certains gaz, comme l'oxygène, joue un rôle majeur dans les équations d'équilibre de la sonolyse de l'eau (Figure 2.9). L'ajout d'oxygène engendre une augmentation de la production du radical  $\text{HO}_2^\circ$  qui par la suite en se recombinant devient une nouvelle source de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Le radical perhydroxyle n'est produit seulement lorsqu'il la présence d'oxygène dissout dans le milieu [2]. L'utilisation des gaz diatomique ont tendance à engendrer une augmentation de la température (par leur conductivité thermique élevée) et le temps de vie de la bulle de cavitation diminue.

Le transfert de radicaux ou la recombinaison de radicaux sont par conséquent diminués [1].



**Figure 2.9 : Recombinaison des radicaux lors de la sonolyse de l'eau sous saturation d'oxygène**

Plusieurs travaux de recherche utilisent les gaz dissous en combinant monoatomique et diatomique pour augmenter l'effet sonochimique, c'est-à-dire la production de radicaux [3, 8-9].

#### **2.2.7.6 Le type de liquide**

La viscosité du milieu induit aussi un effet sur la cavitation. L'augmentation de la viscosité engendre une augmentation de la résistance au mouvement des molécules ce qui engendre une pression acoustique plus élevée ce qui se traduit par une augmentation de la puissance transmise à l'élément piézoélectrique. Selon l'équation 2.4, il faudra plus de puissance acoustique pour être en mesure de créer une pression négative pour séparer la cohésion entre les molécules et créer un vide.

L'équation 2.5, indique aussi que la viscosité d'un milieu a un effet sur l'atténuation de la cavitation. En résumé, l'augmentation de la viscosité engendre par défaut une augmentation de la puissance appliquée pour obtenir un effet de cavitation maximum.

#### **2.2.8 Le type de cavitation**

Tel qu'établie précédemment, la cavitation est formée par la présence des gaz dissous dans un milieu qui est soumis à des ondes acoustiques. Les bulles formées se classent en deux catégories, soit la cavitation transitoire et la cavitation stable.



La cavitation stable est la formation d'une bulle qui oscille autour de son rayon d'équilibre et qui survit durant plusieurs cycles [1, 10-11]. Cette stabilité cavitationnelle est à l'origine des systèmes de dégazage par ultrason. Les gaz dissous sont trappés dans les bulles et ceux-ci peuvent être extraits du milieu lorsque la bulle atteint la surface du liquide. La cavitation stable est atteinte lorsque les intensités ultrasoniques sont faibles.

La cavitation transitoire se caractérise par une croissance rapide de la bulle de cavitation d'un rayon supérieur à son rayon d'équilibre. Lors de l'implosion, la pression et la température atteinte sont supérieures à celle de la bulle de cavitation stable. Cette pression et la température élevée sont à l'origine de l'effet mécanique (zone de haute vitesse) et de la sonolyse de l'eau [1-6]. La cavitation transitoire est atteinte à des intensités ultrasoniques élevées.

### 2.2.9 Standardisation de la cavitation transitoire

Les effets sonochimiques peuvent être vérifiés par le biais des radicaux produits lors de l'implosion des bulles de cavitation. Les radicaux produits lors de la sonolyse de l'eau sont à l'origine de réaction chimique dont les produits de réaction sont dosés par diverses méthodes instrumentales. Il existe deux principales méthodes utilisées lors de la vérification de l'efficacité sonochimique d'un réacteur [12-13-14-15-16] qui sont stables, précises et reproductibles.

La première méthode de dosage d'efficacité sonochimique est la méthode de Fricke [17]. Lorsque qu'il y a application d'onde ultrasonique dans une solution de Fricke et qu'il y a présence de cavitation transitoire, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont alors oxydés en ion  $\text{Fe}^{3+}$  (Équation 2.7)



La solution de Fricke est constituée de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1 mM),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,4 mM) et  $\text{NaCl}$  (1 mM). La mesure s'effectue par UV/VIS à une longueur d'onde de 304 nm. La quantification s'effectue avec l'aide d'une courbe de calibration préalablement établie.

La deuxième méthode est basée sur la production d'iode moléculaire (méthode de Weissler) [18]. Lorsqu'une solution d'iodure de potassium (KI) à une concentration de 0,1 M est irradiée par des ondes ultrasoniques et qu'il y a présence de cavitation transitoire, le  $I^-$  est oxydé pour donner les  $I_2$ . Avec l'excès d' $I^-$  en solution, l' $I_2$  réagit avec les ions  $I^-$  et forme l'ion  $I_3^-$  [Équation 2.8]. C'est avec cet ion que le dosage par UV/VIS est possible.



La longueur d'onde utilisée est 355 nm. La concentration est calculée avec l'aide de l'équation de Beer-Lambert (Équation 2.9). Le coefficient d'absorption moléculaire du  $I_3^-$  qui est de 26 303 L/mol·cm. La concentration est calculée avec l'aide de l'équation de la loi de Beer-Lambert (Équation 2.8)

$$C = A_\lambda / \varepsilon_\lambda \cdot l \quad \text{Équation 2.9}$$

$C$  = Concentration (mol/L)

$A_\lambda$  = L'absorbance mesurée à la longueur d'onde  $\lambda$  (nm)

$\varepsilon_\lambda$  = Coefficient d'absorption molaire (L/mol·cm)

$l$  = Longueur du trajet optique dans la solution traversée (cm)

Avec l'aide de ces méthodes de dosage de la cavitation, il est possible de mesurer le taux de production de radicaux selon divers paramètres tel que démontré dans cette section. La standardisation permet de mettre en évidence certaines relations entre la production de cavitation transitoire et la réaction chimique qui sera étudiée sous ultrason.

La mesure de la puissance calorimétrique du système nous indique une mesure de la puissance dissipée dans le milieu. Cette mesure s'effectue par la mesure de l'élévation de la température lorsqu'il y a une intensité acoustique appliquée au système durant un temps donné (Équation 2.10).

$$PCA = (dT/dt) \times C_p \times m \quad \text{Équation 2.10}$$

$PCA$  = Puissance calorimétrique acoustique (W)

$T$  = Température (K)

$t$  = Temps (s)

$C_p$  = capacité calorifique du milieu (eau = 4,5 J/s)

$m$  = masse de liquide (g)

La mesure de la puissance calorimétrique dissipée dans le milieu, indique l'énergie qui est transmise au milieu lors du phénomène de cavitation transitoire. Cette mesure est utile pour déterminer l'efficacité sonochimique réelle d'un sonoréacteur. Il existe une relation entre la puissance calorimétrique acoustique et la production de radicaux en milieu aqueux (13-18).

Le ratio entre la production d'iode moléculaire ( $\mu\text{M}$ ) et le PCA indique l'efficacité sonochimique réelle qui peut être utilisée pour comparer différents réacteurs sonochimiques. Ce ratio indique la capacité du sonoréacteur à produire des radicaux lors de la cavitation transitoire.

La «vraie» sonochimie est associée à cette capacité de créer des radicaux lors de la cavitation acoustique, ceux-ci étant utilisés par le chimiste pour des réactions subséquentes. Les régions de haute vitesse causées par l'implosion de la bulle de cavitation sont un complément qui engendre une augmentation de la vitesse des réactions effectuées sous ultrason.

### 2.2.10 Types de réacteur sonochimique

#### ➤ *Bains à ultrasons*



**Figure 2.10 : Bain ultrason Branson 8510**

➤ *Sondes ultrasoniques*



**Figure 2.11 : Sonde ultrasonique de laboratoire**

➤ *Tubes ultrasoniques*



**Figure 2.12 : Tube ultrasonique à débit continu**

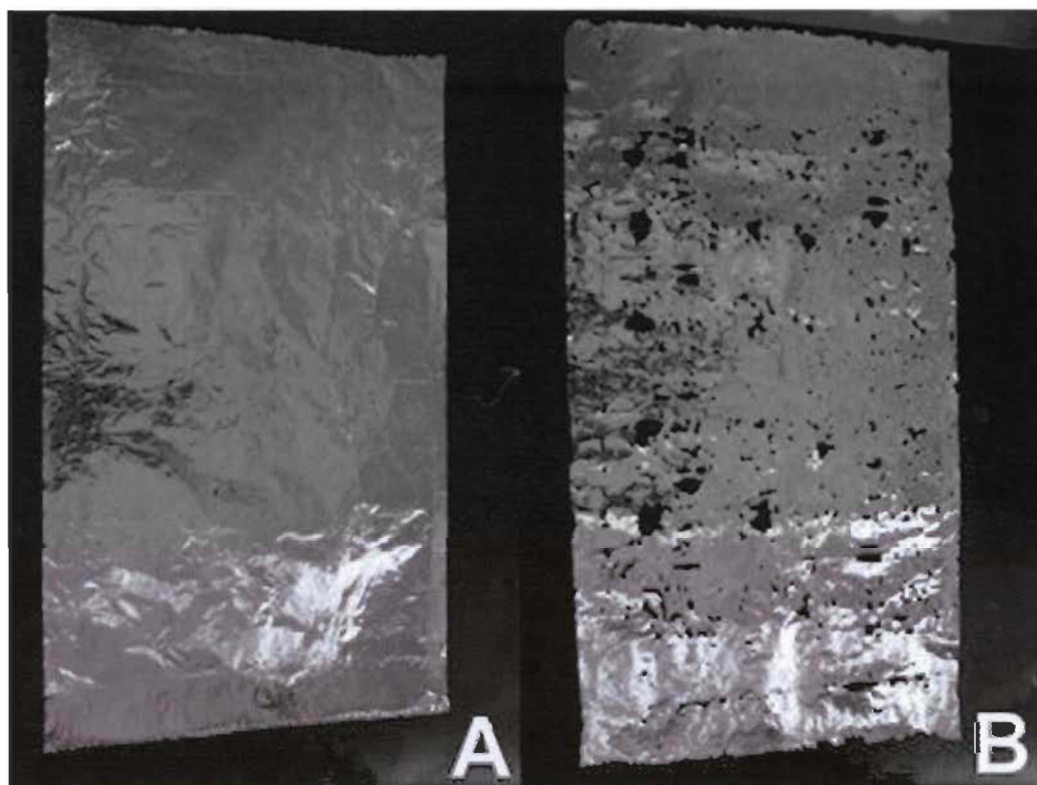
## **2.2.11 Applications sonochimiques**

### **2.2.11.1 Le nettoyage**

Le nettoyage sous ultrason est un procédé fortement utilisé dans l'industrie de la métallurgie pour le nettoyage des pièces. En effet, lors de l'implosion de la bulle de cavitation, les fortes zones de turbulence aident à déloger les huiles de coupe ou de polissage [3]. Les surfactants ajoutés au bain aident par la suite à la solubilisation de ces huiles. La fréquence influence la grosseur des bulles de cavitations, plus la fréquence est élevée

plus les bulles sont de petites dimension. Les zones de haute engendrent aussi un effet mécanique plus faible lors de l'implosion de la bulle de cavitation. Les hautes fréquences sont par conséquent utilisées pour un nettoyage des pièces plus fragile.

L'utilisation des fréquences plus basse ( $< 100$  kHz), peut engendrer une érosion de la surface métallique Figure 2.13.



**Figure 2.13: Effet de l'érosion acoustique sur un papier d'aluminium à 170 kHz (A) et à 40 kHz (B).**

#### **2.2.11.2 Le dégazage**

Le dégazage ultrasonique utilise la cavitation stable comme expliquée à la section 2.2.8. Les systèmes de dégazage en ligne des éluents en chromatographie liquide utilisent souvent ce principe.

### 2.2.11.3 L'émulsification

L'effet des hautes zones de turbulence lors de l'implosion de la bulle de cavitation est aussi utilisé pour effectuer diverses émulsions. Dans le domaine des cosmétiques, les ultrasons sont souvent utilisés pour l'émulsification des crèmes pour la peau.

### 2.2.11.4 La dispersion

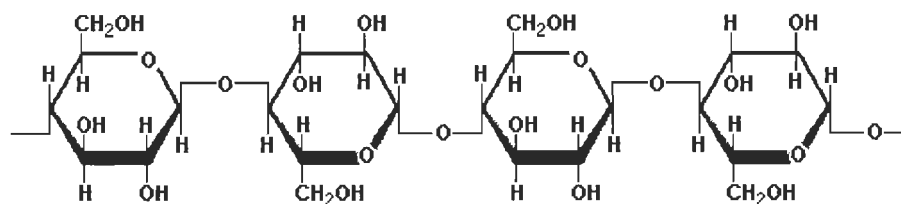
L'industrie des cosmétiques utilisent aussi les ultrasons pour obtenir une homogénéisation des ingrédients dans les crèmes. Les ultrasons sont aussi utilisés actuellement dans le cadre de la fabrication de nanoparticule [35].

### 2.2.11.5 Les réactions chimiques

La cavitation acoustique engendre la présence de plusieurs radicaux. Ces radicaux peuvent être utilisés lors de réaction dans un système organique radicalaire [19-20-21-22].

## 2.3 Modification de la surface des fibres de cellulose

La cellulose est un (poly)saccharide constitué du monomère de cellobiose (Figure 2.14). Le cellobiose est un disaccharide de glucose. Une des grandes particularités de la cellulose est le nombre élevé de groupement hydroxyles sur sa structure moléculaire. Les groupements hydroxyles ont la particularité de pouvoir subir une oxydation, une estérification, une éthérification et un greffage.



**Figure 2.14 : Structure de la cellulose**

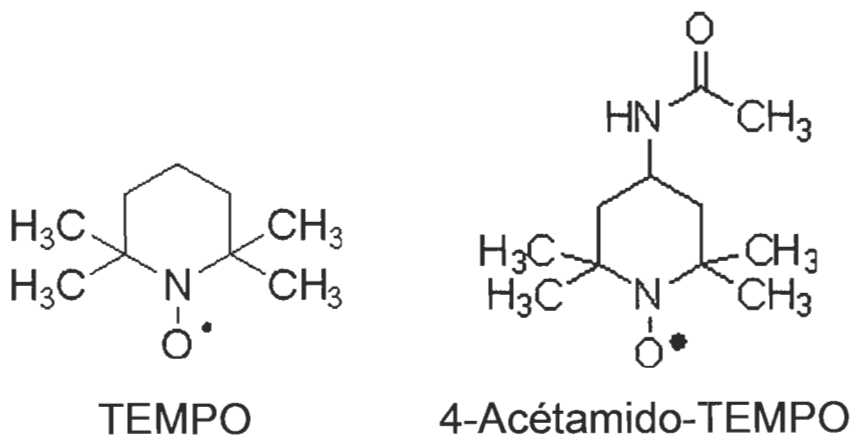
Sur le monomère de glucose, nous retrouvons deux groupements hydroxyles secondaires en position C2 et C3 et un groupement primaire en C6. Lors d'une oxydation, la réaction

introduit des atomes électronégatifs sur la molécule. L'oxydation de la cellulose introduit des groupements carboxyles, des aldéhydes ou des cétones sur la structure où se trouve un groupement hydroxyle. Lors de cette étude nous allons étudier l'effet de l'oxydation sélective du groupement hydroxyle en position C6 par le système TEMPO-NaOCl-NaBr en groupements carboxyles.

### 2.3.1 Oxydation de la cellulose par le système Ac-TEMPO-NaOCl-NaBr

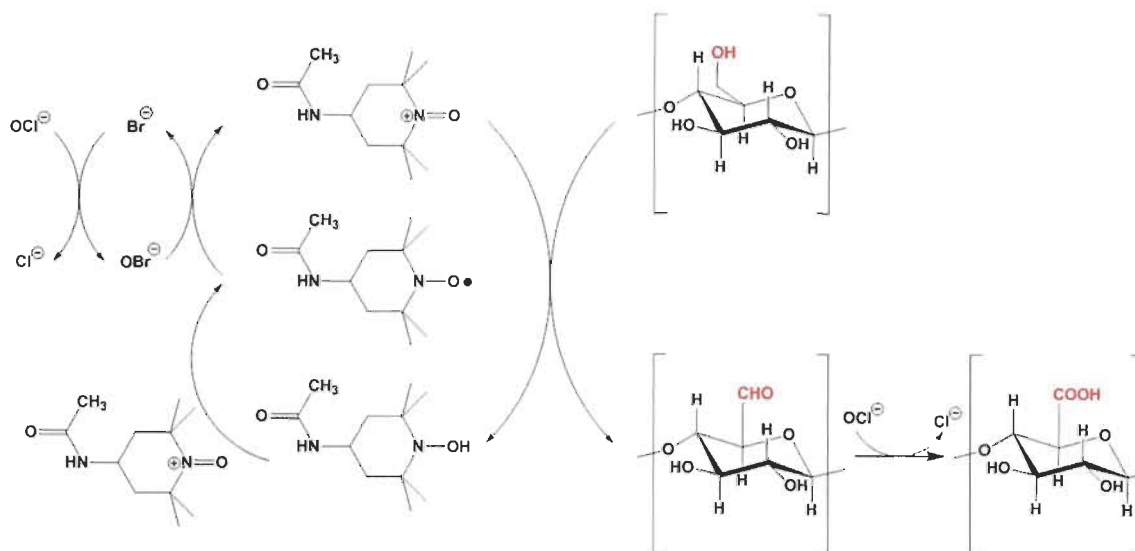
Le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (Figure 2.15) [TEMPO] est un agent d'oxydation commerciale qui permet l'oxydation sélective de l'hydroxyle primaire en C6 en groupements carboxyles. Il existe plusieurs dérivés du TEMPO [23-24-25].

Le 4-acétamido-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (Figure 2.15) [4-acétamido-TEMPO] sera l'agent oxydant utilisé, car sa solubilité en milieu aqueux est supérieure au TEMPO, ainsi que sa stabilité et son faible effet sur la dépolymérisation de la chaîne cellulosique [23].



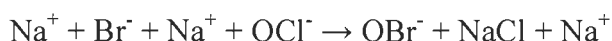
**Figure 2.15 : Structure du TEMPO et 4-acétamido TEMPO**

Lors d'une oxydation par un système TEMPO, le TEMPO agit toujours en présence d'un co-oxydant. En milieu aqueux, le système le plus souvent utilisé est le Ac-TEMPO-NaBr-NaOCl (Figure 2.16).



**Figure 2.16 : Oxydation de la cellulose par le 4-acétamido-TEMPO**

Dans un premier temps, l'ion hypochlorite formé par la dissociation du NaOCl oxyde l'ion bromure qui provient du NaBr pour former l'ion hypobromite (Équation 2.11)



Équation 2.11

Par la suite, l'ion hypobromite oxyde le radical Ac-TEMPO et forme ainsi son ion oxoammonium. C'est l'ion oxoammonium qui est responsable de l'oxydation sélective de l'hydroxyle en position C6 de la cellulose [15-17-26]. L'oxydation de l'hydroxyle en position C6 de la cellulose en milieu basique (pH 10) s'effectue en deux étapes. La première étape étant l'oxydation de l'hydroxyle primaire en groupement aldéhyde (Figure 2.16) et le Ac-TEMPO devient sous la forme hydroxylamine. Par la suite la forme hydroxylamine réagit avec un ion oxoammonium en milieu basique pour régénérer le Ac-TEMPO sous sa forme radicalaire. Par la suite, deux cycles d'oxydation sont nécessaires pour l'oxydation du groupement aldéhyde en groupement carboxylate. En bref, pour la formation d'un groupement carboxylate la réaction nécessite la consommation de 2 moles de NaOCl et entraîne la formation de 2 moles de NaCl (Figure 2.16). Les autres réactifs, le Ac-TEMPO et le NaBr, sont constamment régénérés lors de la réaction. Par



conséquent, le Ac-TEMPO est utilisé en quantité catalytique tandis que le NaOCl est utilisé en excès.

L'oxydation de la cellulose par les systèmes TEMPO est étudiée par plusieurs équipes de recherche depuis les dernières années [15-16-17-18-27-28-29-30]. L'oxydation de la cellulose a permis d'utiliser la cellulose pour de nouvelles applications. La fibre oxydée est utilisée comme base pour le greffage de divers polymères [31-32] comme agent de force dans le papier [20] et comme précurseur à la préparation de nanofibrilles de cellulose fonctionnalisées [15-33-34].

### **2.3.2 Oxydation des polysaccharides sous ultrason et utilisation du système TEMPO-NaOCl-NaBr**

L'utilisation de la sonochimie pour catalyser les réactions chimiques des polysaccharides est étudiée depuis plusieurs années [35]. Tel qu'établi dans la section 2.2, la sonochimie engendre un effet mécanique considérable ce qui améliore les réactions hétérogènes en terme de condition expérimentale plus douce et la réduction de divers agents chimiques polluants [27]. La formation de radicaux, lors de la sonolyse de l'eau (figure 2-4), engendre aussi de nombreuses possibilités lors des réactions.

Sous cavitation acoustique, l'hydrolyse de l'amidon a été étudiée en 1933 [36-37]. L'utilisation des ultrasons à 722 kHz engendre une diminution des longueurs de chaîne et à basse fréquence (1-15 kHz), il y a formation du glucose. L'utilisation des ultrasons avec les acides minéraux lors des hydrolyses se caractérise par une diminution de la concentration en acide sulfurique et à une augmentation de la cinétique de réaction de 1,2 à 2 fois plus rapide. Les ultrasons ont aussi été utilisés pour des réactions d'acétylation, de glycosylation et de polymérisation (formation de lien carbone-carbone) [27].

L'oxydation des polysaccharides sous ultrason a été effectuée par divers chercheurs. L'oxydation du glucose par les ultrasons s'est effectuée sous un milieu saturé en oxygène et le glucose réagit avec les radicaux perhydroxyles (Figure 2-9 B) [38-39]. Les produits de réaction sont les acides glycériques, le ribonique- $\gamma$ -lactone, le xylose et

l'acide tartarique monoaldéhyde. Il a été démontré que l'utilisation d'une fréquence à 800 kHz, à 5°C, sans présence d'oxygène engendre la formation d'acide gluconique, d'hexosulose et d'hexodialdeose sans bris de la chaîne de carbone [40].

Récemment, l'oxydation des carbohydrates a été effectuée avec l'utilisation du système TEMPO [41]. L'oxydation du sucrose a été effectuée sous cavitation acoustique à 20 kHz et 500 kHz. En résumé, l'étude démontre une augmentation de la vitesse de réaction avec l'utilisation des ultrasons avec un rendement réactionnel supérieur à 80%. Cette étude a émis l'hypothèse que l'utilisation du NaBr comme co-oxydant dans le système TEMPO n'est pas requis lors de réaction sous ultrason. Une autre étude publiée par ces chercheurs ont mis en évidence que l'utilisation du NaBr n'est pas indispensable pour une oxydation du sucrose par le système TEMPO [42]. L'hypothèse étant que lors de la cavitation acoustique les ions chlorures forme des ions  $\text{ClO}_2$  dans la bulle de cavitation. Ce composé étant très oxydant, cet effet engendre une transformation du radical TEMPO sous sa forme nitrosonium ( $\text{N}^+=\text{O}$ ) plus facilement sans utilisation de NaBr.

Lors de la réaction d'oxydation avec le système Ac-TEMPO, l'ion Br forme l'ion  $\text{OBr}^-$  (Équation 2.11), l'ion hypobromite, étant un oxydant fort, cause en général la dépolymérisation des polysaccharides [43]. L'utilisation du NaBr est aussi un problème majeur pour la production industrielle, car le traitement des effluents contenant des halogénures engendre un coût de traitement des effluents élevés.

## Chapitre 3 - Matériels et méthodes

### 3.1 Matériaux et produits chimiques

La pâte utilisée lors de nos travaux est une pâte kraft blanchie de bois feuillus provenant de la compagnie Papier Fraser de Thurso. Le catalyseur 4-acétamido-TEMPO provenait de la compagnie Sigma-Aldrich (Canada) et le bromure de sodium de la compagnie Fisher Scientific (Canada). L'hypochlorite de sodium utilisée était à une concentration de 6% tel que retrouvé dans les supermarchés.

### 3.2 Détermination des groupements carboxylates

Le dosage des groupements carboxylates est effectué par un titrage avec l'aide d'une électrode de conductivité basé sur la méthode de *Katz et al.* [44]. Un échantillon de 2 grammes sec de pâte oxydée ont été mis en suspension dans 350 mL de HCl à 0,1 M pour convertir les groupements carboxylates ( $-\text{COONa}$ ) en groupements carboxyles ( $-\text{COOH}$ ) pendant 45 minutes. Le traitement est refait une deuxième fois.

Par la suite, la pâte est lavée avec deux volumes de 500 mL d'eau déminéralisée pour enlever l'excès de HCl. La pâte lavée est par la suite mise en suspension dans 450 mL de NaCl à 0,001M. Un volume de 5 mL ajouté à la pipette est additionné au mélange. Le dosage est effectué avec l'aide d'un titrateur automatique (Dosimat 764, Metrohm) avec une solution de NaOH à 0,1M et un conductimètre (Thermo Star3, Thermo) couplé à un système d'acquisition. Par la suite, la solution est filtrée et la pâte oxydée est séchée à 105°C pour déterminer la masse sèche de pâte oxydée.

La quantité de groupements carboxylates est calculée selon les points d'équivalences en utilisant la masse sèche de pâte oxydée.

### 3.3 Méthodologie de l'oxydation dans le sonoréacteur en discontinu

Les travaux de Mishra [2] nous ont servi comme référence pour effectuer le transfert de la réaction d'oxydation de la cellulose par le système Ac-TEMPO-NaOCl-NaBr du mode discontinu (2 litres) vers le mode semi-continu (45 litres).

Les conditions de référence qui nous ont servis étaient : une consistance de la suspension fibreuse de 1 % à laquelle nous avons ajouté 0,1 mmol/g de 4-acétamido-TEMPO, 3,1 mmol/g de NaOCl et de 0,635 mmol/g de NaBr. La solution de NaOCl (6 %  $\text{Cl}_2$ ) a été introduite à l'aide d'une pompe péristaltique pendant les 30 premières minutes. Les autres conditions de réaction étaient un pH 10, une température de 25 °C et un temps de réaction de 90 minutes. La réaction est arrêtée en ajoutant 100 mL d'éthanol. La pâte est par la suite filtrée et conservée à 4°C pour le dosage des groupements carboxylates.

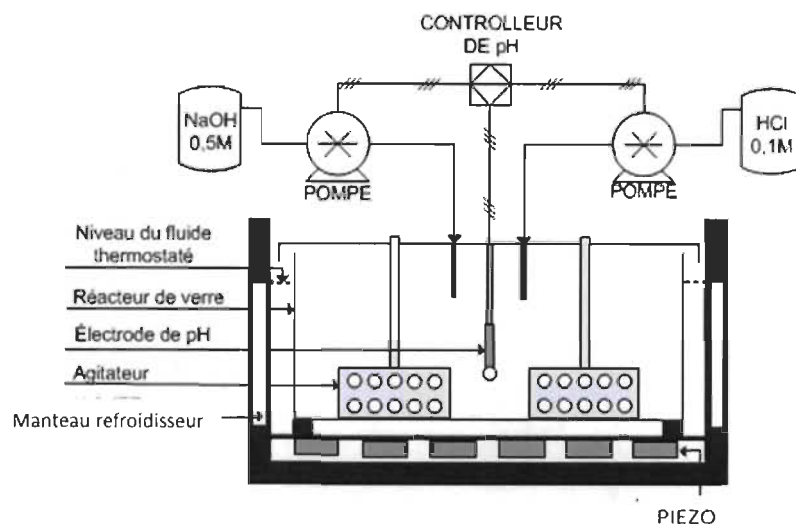
La fréquence acoustique utilisée était de 170 kHz, ce qui a été jugée optimale dans les travaux de Mishra [2]. Cette condition servira de point de départ dans le sonoréacteur pilote.

### 3.4 Sonoréacteur en mode discontinu

Un bain à ultrasons (1000 W, modèle BT90H) de la compagnie Power Corporation ultrasons de Freeport en Illinois (USA) en combiné avec un générateur d'ultrasons de 170 kHz (Power Corporation Ultrasons) a été utilisé dans cette étude comparative.

La technologie des Vibra-bar® utilisé sur le bain ultrasonique est la même technologie qui sera employée sur le réacteur pilote tubulaire. Le dispositif expérimental est le même que celui rapporté par Mishra et ses col. [2] dans un réacteur en verre. (1,23 W/cm<sup>2</sup>, 500 W / L à intensité maximale)

La conception du sonoréacteur pilote en semi-continu a été effectué à partir des résultats de ce réacteur en mode discontinu [1-2]. Les paramètres qui ont été contrôlés lors de la réaction en mode discontinu étaient la température, le pH, la pression et le dosage des réactifs. La figure 3.1 représente le réacteur ultrasonique en mode discontinu.



**Figure 3.1 : Réacteur ultrasonique de 2 litres en mode discontinu**

### **3.5 Réaction d'oxydation de la cellulose par le système TEMPO-NaBr-NaOCl dans le sonoréacteur pilote**

Pour la réaction d'oxydation dans le sonoréacteur, une masse de 5 kg de pâte kraft de feuillu d'érable (Usine Fraser, Thurso, Canada) a été désintégrée à une consistance approximative de 5 % dans un volume total de 100 litres d'eau déminéralisé. Par la suite, une mesure gravimétrique précise de la consistance de la pâte est effectuée. Une suspension de 45 litres de fibres à une consistance de 1 % est préparée en utilisant la solution initiale et est introduite dans le sonoréacteur. Dissoudre 0,1 mmol/g de fibre en 4-Ac-TEMPO et 0,16 mmol/g de fibre en NaBr dans 1 litre d'eau déminéralisée.

Contrairement aux travaux de Mishra [2], nous avons utilisé une concentration en NaBr de 0,16 mmol/g au lieu de 0,635 mmol/g afin de mieux évaluer l'effet des ultrasons dans notre sonoréacteur en semi-continu car le NaBr à titre de co-catalyseur accroît la vitesse de réaction. Tel qu'observé par Mishra [2], une concentration élevée de NaBr diminue la capacité de détecter l'effet des ultrasons en raison de son effet dopant sur le système réactionnel.

Par la suite, la solution d'Ac-TEMPO/NaBr est ajoutée à la suspension fibreuse dans le sonoréacteur, une homogénéisation de celle-ci pendant 10 minutes est effectuée à une vitesse de pompage de 45 L/minute. Après cette homogénéisation, on ajuste le pH à 10 et la température à 25°C. Après l'ajustement, on applique l'intensité requise sur le générateur ultrasonique à 170 kHz et on ajoute graduellement la solution d'hypochlorite de sodium (NaOCl) d'une concentration de 3,1 mmol/g de fibre sur une période de 30 minutes, la vitesse de la pompe du sonoréacteur est ajusté à 45 L/minute. Le temps de réaction est de 90 minutes et la réaction est arrêtée en ajoutant 100 mL d'éthanol. La pâte est par la suite filtrée et conservée à 4°C pour le dosage des groupements carboxylates.

### **3.6 Calibration de la sonochimie du sonoréacteur**

La calibration sonochimique a été effectuée en utilisant la méthode de production de l'iode moléculaire et la détermination du transfert énergétique en mesurant la capacité calorimétrique acoustique. La calibration a été effectuée à l'aide d'un plan expérimental (DEO) et d'une analyse statistique des effets de la puissance appliquée, de la fréquence, de la configuration des émetteurs sur le sonotube et de l'intensité cavitationnelle.

La méthode de Weissler a été utilisée pour calibrer le sonoréacteur et nous permettre d'évaluer les possibilités de transfert du système d'oxydation TEMPO-NaOCl-NaBr du mode discontinu au mode semi-continu. La calibration du sonoréacteur a été effectuée en utilisant trois fréquences soient 40 kHz, 68 kHz et 170 kHz.

#### **3.6.1 Calibration radicalaire du sonoréacteur**

La méthode de Weissler nous a permis par la production d'iode moléculaire (section 2.2.9), de déterminer la production radicalaire du sonoréacteur dans 45 litres d'une solution d'iodure de potassium (grade ACS) à une concentration de 0,1 M. La production d'iode moléculaire a été déterminée avec un détecteur UV/VIS modèle 844 de Methrom en continu avec des mesures à des intervalles de 5 minutes pendant 30 minutes. Les résultats d'absorbance ont été mis par la suite sur graphique en fonction du temps (sec) et la pente a été déterminée par régression linéaire. La pente obtenue (abs/sec) a servi par la

suite à calculer le taux de production d'iode moléculaire en utilisant l'équation de Beer-Lambert (section 2.2.9).

### **3.6.2 Calibration de la puissance calorimétrique acoustique du sonoréacteur**

Pour effectuer la calibration de la puissance calorimétrique acoustique du sonoréacteur, la température initiale de départ a été fixée à 25°C. Par la suite, selon la fréquence et l'intensité appliquée, la température a été mesurée pendant une période de 5 minutes à une seconde d'intervalle. Un logiciel d'acquisition nous a permis de colliger les résultats de température en fonction de l'intensité. Les résultats de température ont été ensuite portés sur graphique en fonction du temps (s) et une régression linéaire a été appliquée ( $y = mx + b$ ). Suite à la régression linéaire, la pente de la courbe (m) a été introduite dans l'équation 2.10 ( $dT/dt$ ) pour obtenir la puissance calorimétrique,

Le calcul de la puissance calorimétrique acoustique a pour objectif d'établir la puissance qui provient de la cavitation transitoire, c'est-à-dire définir l'énergie qui est transféré lors de l'implosion de la bulle de cavitation. La mesure de la puissance calorimétrique acoustique a servi à déterminer si les diverses configurations des émetteurs ultrasoniques ont une influence sur l'énergie dissipée lors de la cavitation acoustique. La puissance calorimétrique acoustique nous indique le pourcentage d'énergie électrique transféré sous forme de cavitation acoustique.

### **3.6.3 Design expérimental par le logiciel JMP de SAS institute Inc.**

Le plan expérimental a été établi pour vérifier l'effet des fréquences et de la configuration des émetteurs sur le sonotube. Les variables et les facteurs de réponse qui seront pris en compte sont :

#### **1) Variables fixes**

Température : 25°C

Débit de la pompe : 40.8 L/min

Solvant : eau

Pression : atmosphérique

## 2) Variables

Fréquences : 40-68-170 kHz

Intensité : 250-500 W

Configuration des émetteurs : mode alterné (bloc 1) et mode face/face (bloc 2)

## 3) Facteurs de réponses

Taux de production d'iode moléculaire ( $\mu\text{M}/\text{sec}$ )

Puissance calorimétrique acoustique (W)

Le plan expérimental utilisé est de type surface de réponse avec 4 points centraux avec une valeur axiale de 1,414 divisé en deux blocs. Le DEO de type surface de réponse a été choisi pour vérifier si les réponses induisent un optimal (Tableaux 3.1 et 3.2).

**Tableau 3.1 : Plan expérimental mono fréquence**

<i>Bloc</i>	<i>configuration</i>	<i>Intensité (W)</i>
1	0	500
1	A	854
1	0	500
1	+	750
1	0	500
1	-	250
1	0	500
1	a	146
2	0	500
2	A	854
2	0	500
2	+	750
2	0	500
2	-	250
2	0	500
2	a	146



Par la suite, un plan expérimental utilisant deux fréquences en simultanée a été effectué pour vérifier la présence d'une synergie possible entre deux fréquences différentes.

**Tableau 3.2 : Design expérimental à deux fréquences en simultanées**

<i><b>Bloc</b></i>	<i><b>Configuration</b></i>	<i><b>Intensité Générateur 1 (W)</b></i>	<i><b>Intensité Générateur 2 (W)</b></i>
<b>1</b>	A0	854	500
<b>1</b>	a0	146	500
<b>1</b>	–+	250	750
<b>1</b>	0	500	500
<b>1</b>	0A	500	854
<b>1</b>	++	750	750
<b>1</b>	0	500	500
<b>1</b>	0a	500	146
<b>1</b>	0	500	500
<b>1</b>	+–	750	250
<b>1</b>	--	250	250
<b>1</b>	0	500	500
<b>2</b>	A0	854	500
<b>2</b>	a0	146	500
<b>2</b>	–+	250	750
<b>2</b>	0	500	500
<b>2</b>	0A	500	854
<b>2</b>	++	750	750
<b>2</b>	0	500	500
<b>2</b>	0a	500	146
<b>2</b>	0	500	500
<b>2</b>	+–	750	250
<b>2</b>	--	250	250
<b>2</b>	0	500	500

### 3.6.3.1 Évaluation de 3 designs de couplage de fréquence

- 40 kHz/68 kHz, 68 kHz/170 kHz, 40 kHz/170 kHz

Gen #1/Gen #2, Gen #1/Gen #2, Gen #1/Gen #2

*\*\* Gen : correspond au générateur de fréquence*

Cette vérification a servi à évaluer s'il existe une synergie lors de l'utilisation de deux fréquences différentes ce qui influencerait le taux de production radicalaire ou un transfert énergétique supérieur.

### 3.6.3.2 Évaluation de 3 designs à une fréquence unique

- 40, 68, 170 kHz.

L'étude de ce design nous permet de déterminer si les fréquences en simultanée sont à l'origine d'une addition des effets ou s'il existe une synergie.

### 3.6.3.3 Chaque design de couplage est constitué de 2 blocs

- Bloc 1 : face/face                      Bloc 2 : alterné

Les blocs servent à vérifier si les configurations des émetteurs lors de l'application des ultrasons induisent un effet sur la sonochimie.

## 3.6.4 Analyse statistique des résultats

### 3.6.4.1 Exemple de la résultante du design sur la production radicalaire

#### ○ *Évaluation des effets bloc entre les configurations des émetteurs*

- Ex. : 68 kHz/40 kHz (bloc 1) p/r 68 kHz /40 kHz (bloc 2)

Ce paramètre d'analyse servira à déterminer si la configuration des émetteurs ont une incidence sur les facteurs de réponses.

○ *Évaluation d'un effet inter bloc entre les couplages de fréquence*

- Ex. : 68 kHz /40 kHz (bloc 1) p/r 68 kHz /170 kHz (bloc 1)

Ce paramètre d'analyse servira à déterminer si les couplages de fréquences ont une incidence sur les facteurs de réponses.

○ *Évaluation d'un effet de synergique ou d'addition,*

- Ex. : 68 kHz (bloc 1) + 40 kHz (bloc 1) p/r 68 kHz /40 kHz (bloc 1)

Ce paramètre d'analyse servira à vérifier s'il y a une différence sur les facteurs de réponse entre une émission additionnée.

○ *Déterminer la mono fréquence optimale pour effectuer la sonochimie*

○ *Déterminer la double fréquence optimale pour la sonochimie*

## Chapitre 4 - Résultats

### 4.1 Conception d'un sonoréacteur

Dans un premier temps, nous avons effectué la conception d'un sonoréacteur en mode semi-continue d'une capacité de 45 litres (Figure 4.1) entièrement automatisé nous permettant de contrôler les conditions de réaction (temps, température, pH etc.) ainsi que les paramètres ultrasoniques (fréquence, puissance, température).

L'objectif premier de la conception du sonoréacteur était d'être en mesure de pouvoir l'utiliser pour la réaction d'oxydation de la cellulose avec le TEMPO, mais aussi d'être en mesure de l'utiliser pour d'autres types de matériaux pour des projets futurs notamment la fragmentation de la lignine. Notre principal défi de la conception est l'utilisation du sonoréacteur dans un système aqueux hétérogène et d'envisager sa mise à l'échelle industrielle.

Pour contrôler la température, le montage est équipé d'un système de refroidissement liquide avec une valve à gradient motorisé utilisant l'eau chaude et l'eau froide. L'eau ainsi thermostatée circule dans un serpentin à l'intérieur de la cuve de mélange de 25 litres et dans le système de refroidissement du sonotube. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple situé dans la cuve de mélange et un autre thermocouple situé à la sortie du sonotube pour une lecture de la température dans le procédé. Pour le contrôle du pH, une électrode est placée dans la cuve de mélange et deux pompes doseuses à déplacement positif effectuent l'ajustement de pH avec les solutions adéquates (acide ou base). Une autre électrode est placée à la sortie du sonotube dans le but de suivre l'évolution du pH dans le procédé. Pour l'ajout du réactif NaOCl, une autre pompe est ajoutée à la cuve de mélange. Pour la circulation du mélange, une pompe progressive industriel (Seepex BTQ 10-6L) a été choisie pour sa capacité d'utilisation avec des solutions contenant de la matière en suspension jusqu'à un maximum de 12 %. Tous les matériaux utilisés sont en acier inoxydable de grade 316L. La vitesse de la pompe, la puissance des générateurs et la valve de contrôle de température sont contrôlé par le système RSView 32 interfaces (version 7,50) et programmé avec RSLogix 5000 (version

16,04) par Rockwell Automation. Le contrôle du pH et de la température est basé sur un contrôleur PID qui est géré par le logiciel d'acquisition.

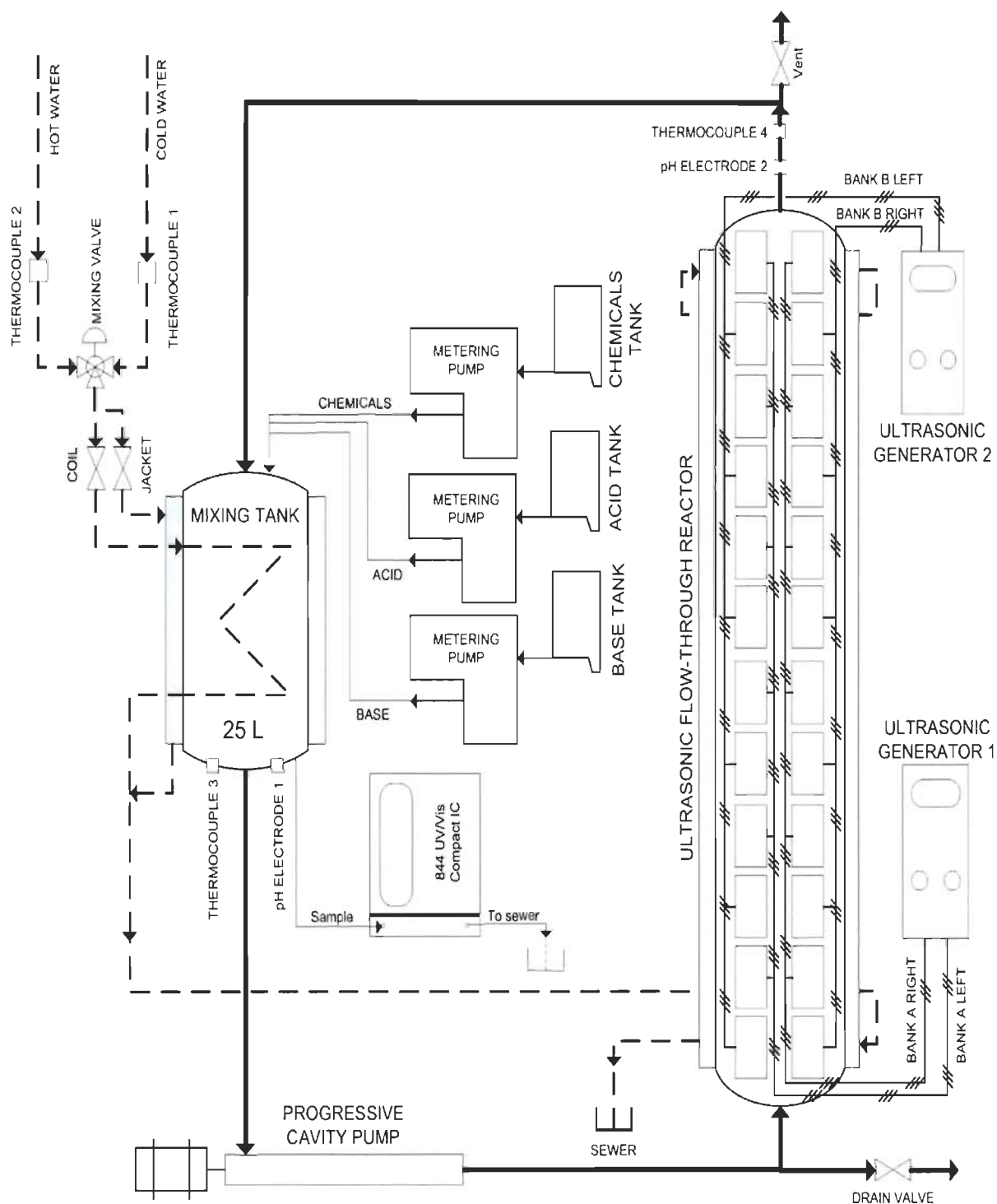


Figure 4.1 : Dessin DAO du sonoréacteur en mode semi-continu de 45 litres

La figure 4.2 montre le sonoréacteur en mode semi-continu de 45 litres conçu pour nos travaux d'oxydation



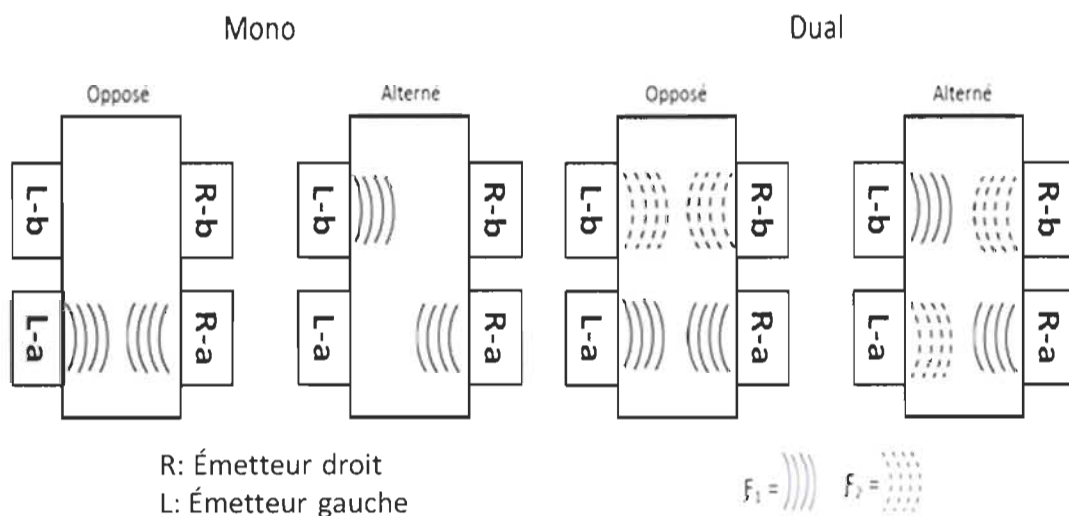
**Figure 4.2 : Montage final du sonoréacteur en mode semi-continu**

Le sonotube a été fabriqué selon nos recommandations par Ultrasonic Power Corporation (Freeport, Illinois, USA) avec un tube d'acier inoxydable de grade 316L sur lequel sont fixés 24 Vibra-bar® (Figure 4.3)



**Figure 4.3 : Sonotube**

La configuration des Vibra-bar® en quatre groupes permet d'effectuer des essais selon un mode d'émission acoustique opposé ou alterné. La figure 4.4 illustre une coupe de deux séries de Vibra-bar® pour démontrer les configurations.

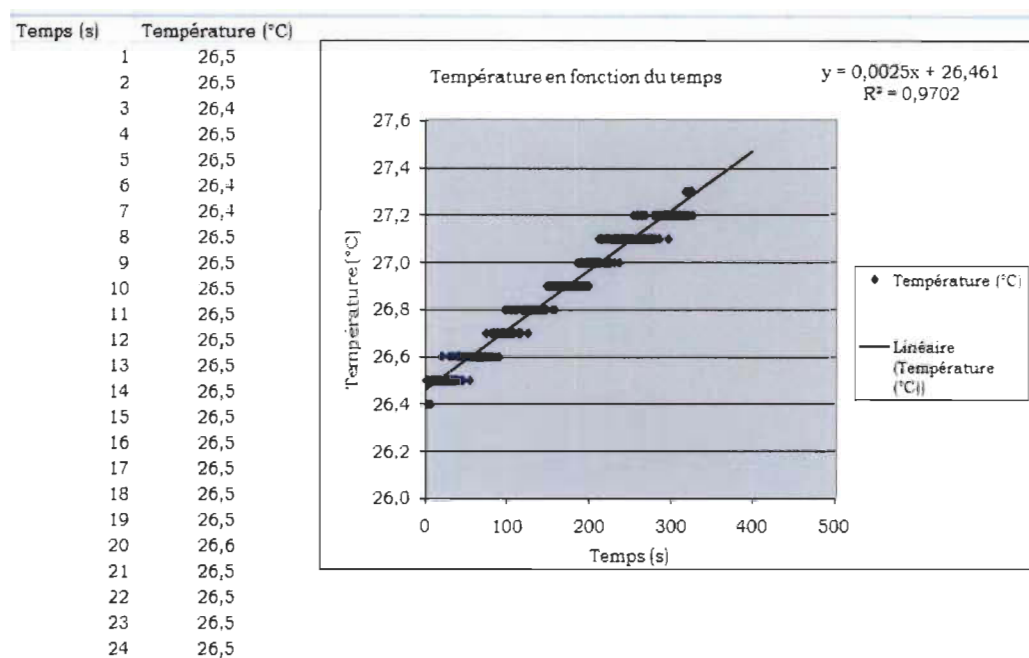


**Figure 4.4 : Configuration des Vibra-bar®**

## 4.2 Calibration du sonoréacteur en mode monofréquence

### 4.2.1 Capacité calorifique acoustique

Comme établie dans la section 2.2.9, la capacité calorifique acoustique est déterminée en effectuant des mesures de température sur le système à une fréquence et puissance donnée sur 300 secondes. Par la suite, une régression linéaire est appliquée (Figure 4.5) et la pente de la droite est utilisée pour le calcul de la capacité calorifique acoustique (Équation 2.10).



**Figure 4.5 : Exemple de graphique utilisé pour le calcul de la capacité calorifique acoustique**

*Exemple de calcul pour 40 kHz à 854 W en configuration face à face :*

$$\begin{aligned}
 \text{Puissance dissipée} &= (dT/dt).m.C_p \\
 &= 0,0025^\circ\text{K/s} \times 4.5 \text{ J/g}^\circ\text{K} \times 41850 \text{ g} \\
 &= 470,81 \text{ W (J/s)}
 \end{aligned}$$

L'augmentation de température du système est reliée à la cavitation acoustique, l'apport énergétique provenant de la pompe a été vérifié et est très faible. Par conséquent, l'élévation de la température provient uniquement de l'énergie dégagée lors de la cavi-



tion acoustique. Nous pouvons aussi observer un chevauchement des points de température sur le graphique. Cela est engendré par la sensibilité de la sonde de température qui est de  $\pm 0,05$  °C.

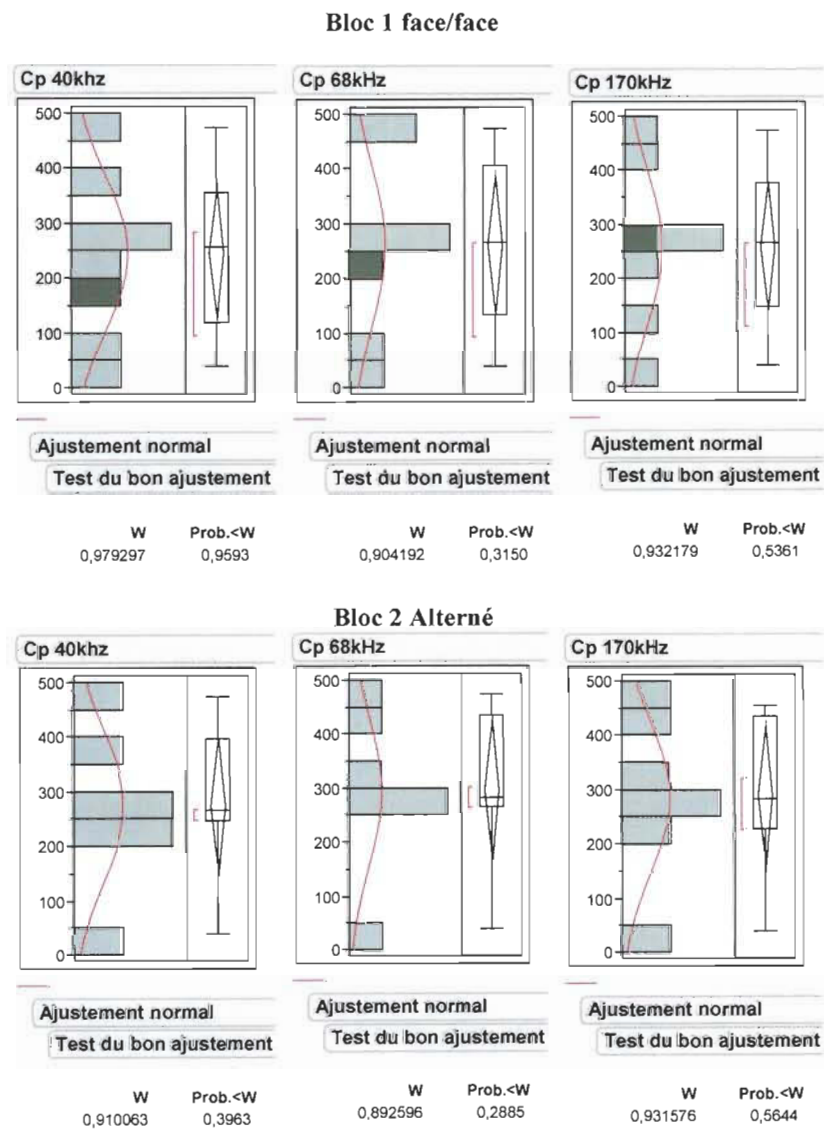
Avec les résultats obtenus (Tableau 4.1) suite à la calibration de la capacité calorimétrique acoustique, nous avons effectué une analyse statistique comparative des moyennes pour vérifier s'il y avait des différences entre le mode alterné (bloc 1) et le mode face/face (bloc 2) sur chaque fréquence.

**Tableau 4.1 : Capacité calorique acoustique des monofréquences**

<i>Bloc</i>	<i>Intensité (W)</i>	<i>40 kHz (W)</i>	<i>68 kHz (W)</i>	<i>170 kHz (W)</i>
<b>1</b>	500	245,7	264,6	264,6
<b>1</b>	854	470,8	472,5	472,5
<b>1</b>	500	189,0	245,7	264,6
<b>1</b>	750	378,0	453,6	415,8
<b>1</b>	500	264,6	264,6	245,7
<b>1</b>	250	94,50	94,5	113,4
<b>1</b>	500	283,5	264,6	264,6
<b>1</b>	146	37,80	37,80	37,80
<b>2</b>	500	245,7	283,5	264,6
<b>2</b>	854	472,5	472,5	453,6
<b>2</b>	500	264,6	283,5	321,3
<b>2</b>	750	396,9	434,7	434,7
<b>2</b>	500	264,6	302,4	283,5
<b>2</b>	250	75,60	75,60	132,3
<b>2</b>	500	245,7	264,6	226,8
<b>2</b>	146	37,80	37,80	37,80

Nous avons effectué une analyse statistique des moyennes, afin de déterminer si la distribution des résultats obtenus suit la loi de la normalité, car les hypothèses utilisées lors des tests comparatifs des moyennes sont basées sur cette loi (Figure 4.6).

La vérification de la distribution normale s'est effectuée par le test de bon ajustement de Shapiro-Wilk en utilisant le logiciel statistique *JMP V.9 de SAS Institute*. Le test de bon ajustement nous indique que tous les résultats suivent la loi normale, car  $p > 0,05$  (I.C. 95 %). Les résultats de cette vérification nous permettent d'effectuer les tests statistiques comparatifs des moyennes.



**Figure 4.6 : Vérification de la loi normale**

L'analyse statistique des moyennes a été effectuée par la méthode statistique en mode «moyenne appariée». Suite aux résultats obtenus lors de la calibration de la capacité calorimétrique (Tableau 4.2), nous avons vérifié s'il y avait la présence d'un effet entre le bloc 1 et le bloc 2 du plan expérimental. Selon les tests de Student, la capacité calorifique acoustique n'est pas affectée par la configuration des émetteurs. Pour les trois mono fréquences, le test de Student indique que les moyennes ne sont pas différentes à 95% d'intervalle de confiance ( $H_0 = 0$ ). Nous pouvons observer dans les trois cas une tendance vers une augmentation de la capacité calorifique acoustique en mode alterné, mais selon les tests statistiques effectués cette tendance n'est pas significative.

**Tableau 4.2 : Analyse statistique de la capacité calorimétrique acoustique des monofréquences selon la configuration des émetteurs.**

	<b>40 kHz</b>		<b>68 kHz</b>		<b>170 kHz</b>	
<b>Configuration</b>	<b>face/face</b>	<b>Alterné</b>	<b>face/face</b>	<b>Alterné</b>	<b>face/face</b>	<b>Alterné</b>
<b>Moyenne (W)</b>	245,7	275,4	262,2	297,0	259,8	288,9
<b>Écart-type (W)</b>	49,23	52,63	51,70	55,27	49,76	53,19
<b>variance</b>	> 0,6870		> 0,6536		> 0,6968	
<b>Test Student</b>	t > 0,3435 t < 0,6565		t > 0,3268 t < 0,6732		t > 0,3484 t < 0,6516	
<b>Intensité relative moyenne transférée</b>	49,14 %	55,08 %	52,45 %	59,40 %	51,98 %	57,78 %

Nous avons par la suite effectué une analyse statistique du mode face à face interférence pour vérifier s'il y a une différence significative (I.C. 95%) entre les fréquences. Selon les tests de Student, la capacité calorifique acoustique interférence en mode face à face ne démontre pas de différence significative entre les trois fréquences.

Comme démontré par le test de Student (Tableau 4.3), les moyennes des trois fréquences ne sont pas significativement différentes entre elles, car le  $t > 0,05$  pour un intervalle de confiance à 95 %.

**Tableau 4.3 : Analyse statistique inter monofréquences en configuration face à face**

	68 kHz/40 kHz	170 kHz/68 kHz	170 kHz/40 kHz
<b>Moyenne (W)</b>	40: 245,7 68: 262,2	68: 262,2 170: 259,8	40: 245,7 170: 259,8
<b>Différence moyenne (W)</b>	16,53	- 2.362	14,17
<b>Err. Std (W)</b>	11,53	6.62	11,15
<b>Test Student</b>	t > 0,0975 t < 0,9025	t > 0,6341 t < 0,3659	t > 0,1222 t < 0,8778

Toutefois selon les tests de Student, la capacité calorifique acoustique interférence en mode alterné démontre une différence significative entre 68 kHz et 40 kHz (Tableau 4.4). La valeur de la capacité calorimétrique acoustique à 68 kHz est significativement supérieure à celui de 40 kHz ( $t < 0,05$ ).

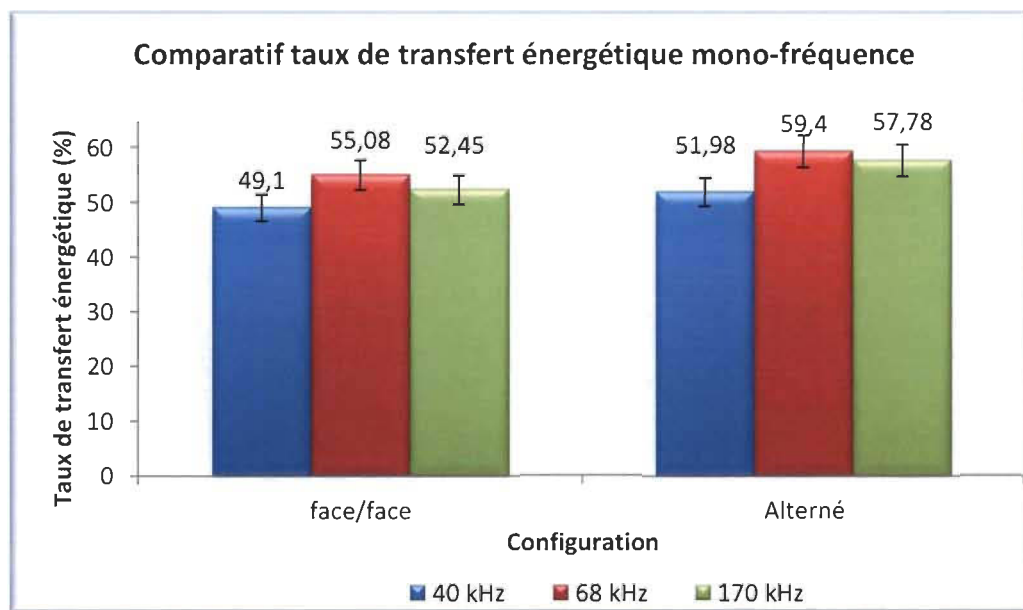
Nous pouvons conclure que le transfert d'énergie sous forme de cavitation acoustique est supérieur de 7,8 % à 68 kHz comparés à 40 kHz. Les autres relations interférences ne démontrent aucune différence significative selon les tests de Student.

**Tableau 4.4 : Analyse statistique inter monofréquences en configuration alternée**

	68 kHz/40 kHz	170 kHz/68 kHz	170 kHz/40 kHz
<b>Moyenne (W)</b>	40: 275,4 68: 297,0	68: 297,0 170: 288,9	40: 275,4 170: 288,9
<b>Différence Moyenne (W)</b>	21,60	- 8,10	13,50
<b>Err. Std (W)</b>	6,427	9,089	10,686
<b>Test Student</b>	t > 0,0076 t < 0,9924	t > 0,7964 t < 0,2036	t > 0, 1267 t < 0,8733

Suite aux résultats des analyses statistiques comparatives (Tableau 4.2), nous pouvons remarquer que pour une puissance moyenne appliquée de 500 W, le taux de transfert énergétique en cavitation acoustique est de l'ordre d'environ 50 % lorsque les Vibra-bar® sont en mode face à face. Cela nous indique que 50% de l'énergie appliquée aux Vibra-bar® se transforme en cavitation acoustique. Cette capacité calorifique acoustique nous indique la quantité d'énergie libérée lors du phénomène de cavitation acoustique (implosion de la bulle).

En observant la Figure 4.7, nous pouvons remarquer que le mode alterné semble accroître la capacité calorimétrique acoustique, mais selon l'analyse statistique (Tableau 4.3, Tableau 4.4), les modes d'émissions n'induisent pas de différences significatives. Pour confirmer les résultats de cette analyse statistique, un équipement plus puissant que nous ne possédions pas serait requis pour étendre la plage de puissance et ainsi être en mesure d'effectuer une étude comparative du taux moyen d'augmentation.



**Figure 4.7 : Comparatif des capacités calorimétrique acoustique**

En utilisant les résultats des analyses comparatives des moyennes, nous avons effectué une vérification de la linéarité des résultats concernant les capacités calorifiques acoustiques selon leur plan expérimental respectif (Figure 4.8).

Suite à l'analyse de la variance des régressions, les capacités calorifiques acoustiques sont linéaires à un intervalle de confiance de 95 %. Les tests statistiques de Fisher indiquent une valeur de  $p < 0,001$  pour l'ensemble des courbes. Ces résultats nous indiquent que la puissance appliquée induit de manière proportionnelle une cavitation acoustique avec un transfert énergétique de l'ordre de 50 %. Par conséquent, il est possible de prédire la capacité calorifique du système à 95 % d'exactitude en utilisant une équation de la régression linéaire.

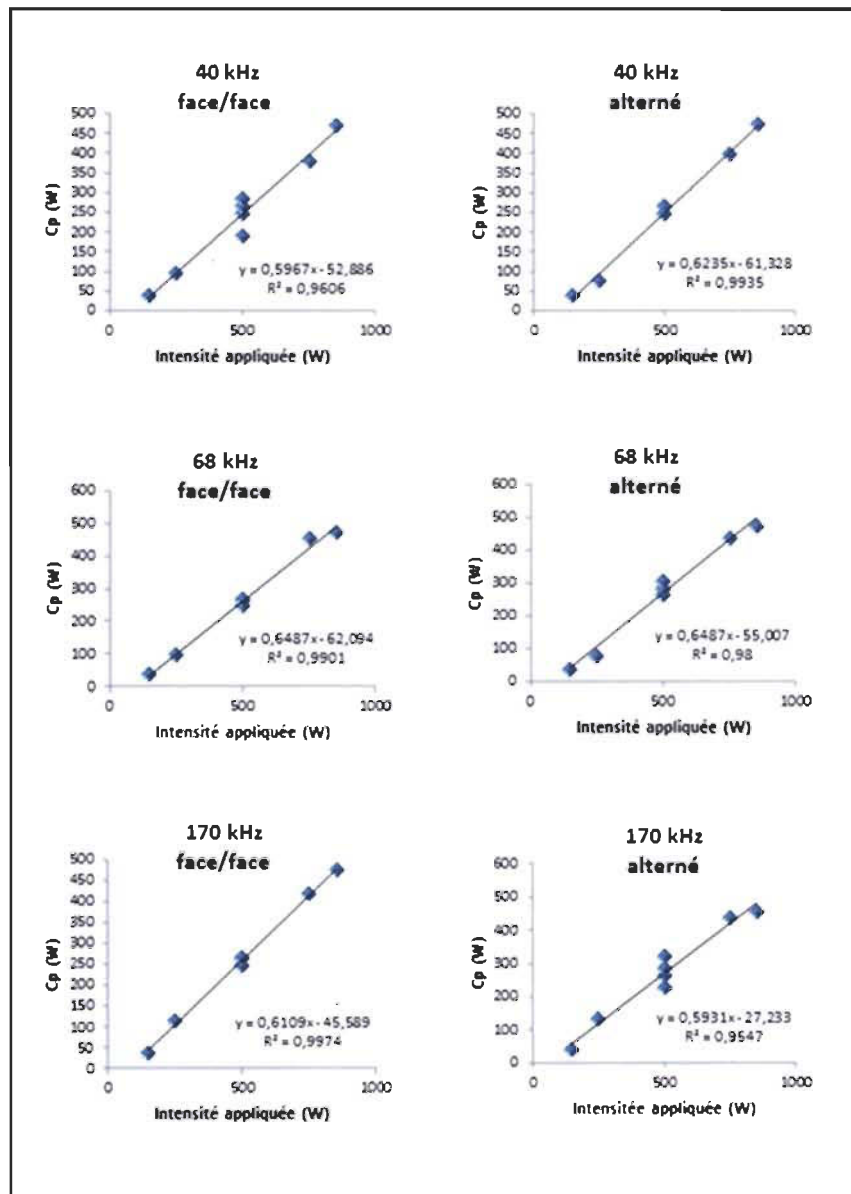
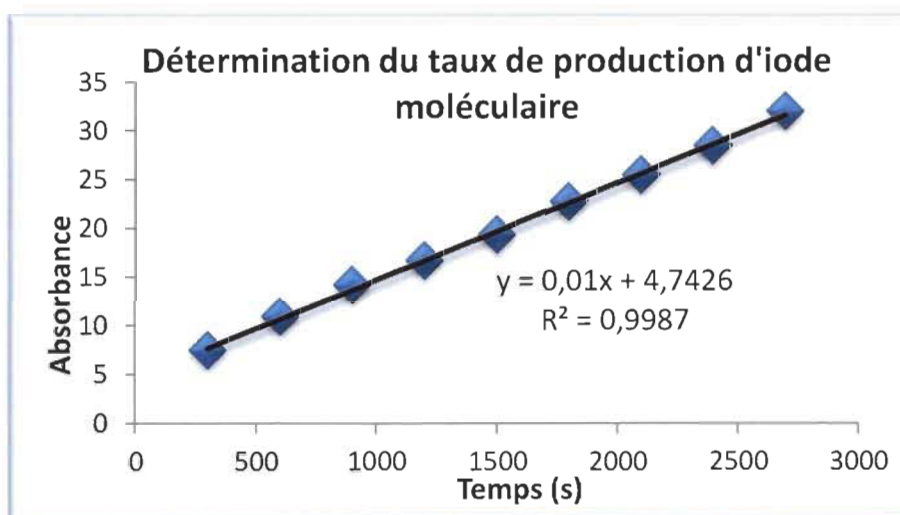


Figure 4.8 : Comparaison des régressions linéaires des capacités calorimétriques acoustiques

### 4.2.2 Production iode moléculaire

Tel que démontré à la section 2.2.9, le taux de production de l'iode moléculaire est calculé en utilisant l'équation de Beer-Lambert (équation 2-8). La détermination de l'iode moléculaire est effectuée en mesurant l'absorbance d'une solution d'iodure de potassium à une concentration de 0,1 M en continu. Les données ont été accumulées pendant une période de 45 minutes. La figure 4.9 représente les résultats de l'absorbance en fonction du temps. Une régression linéaire est appliquée aux résultats et la pente de la droite est par la suite utilisée pour déterminer la concentration en iode moléculaire selon la loi de Beer-Lambert ( $C = A_{\lambda} / \varepsilon_{\lambda} l$  Équation 2.9).



**Figure 4.9 : Relation utilisée pour la détermination de la production d'iode moléculaire**

Exemple de calcul pour déterminer le taux de production d'iode moléculaire selon l'équation de Beer-Lambert:

$$C_{iode} = \frac{\frac{dA/dt}{1000}}{1 \times 26303} \times 10^6$$

$$C_{iode} = \frac{\frac{0,01 \text{ Au/s}}{1000}}{1 \text{ cm} \times 26303 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} \times 10^6$$

$$C_{iode} = 3,8 \times 10^{-4} \mu\text{M/s}$$

Les essais ont été effectués selon le plan expérimental établi à la section 3.6.3 (Tableau 3.1) et les résultats obtenus, suite au calcul du taux de production diode moléculaire, sont présentés dans le tableau 4.5.

**Tableau 4.5 : Taux de production d'iode moléculaire des monofréquences**

<i>Bloc</i>	<i>Intensité (W)</i>	<i>40 kHz (<math>\mu\text{M}/\text{min}</math>)</i>	<i>68 kHz (<math>\mu\text{M}/\text{min}</math>)</i>	<i>170 kHz (<math>\mu\text{M}/\text{min}</math>)</i>
1	500	$1,59 \times 10^{-4}$	$2,73 \times 10^{-4}$	$1,62 \times 10^{-3}$
1	854	$3,61 \times 10^{-4}$	$4,22 \times 10^{-4}$	$2,62 \times 10^{-3}$
1	500	$1,93 \times 10^{-4}$	$3,15 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-3}$
1	750	$3,64 \times 10^{-4}$	$4,06 \times 10^{-4}$	$2,52 \times 10^{-3}$
1	500	$1,63 \times 10^{-4}$	$2,69 \times 10^{-4}$	$1,27 \times 10^{-3}$
1	250	$6,08 \times 10^{-5}$	$1,55 \times 10^{-4}$	$5,93 \times 10^{-4}$
1	500	$1,59 \times 10^{-4}$	$2,81 \times 10^{-4}$	$1,41 \times 10^{-3}$
1	146	$7,60 \times 10^{-6}$	$4,94 \times 10^{-5}$	$3,04 \times 10^{-4}$
2	500	$1,36 \times 10^{-4}$	$2,88 \times 10^{-4}$	$8,51 \times 10^{-4}$
2	854	$3,99 \times 10^{-4}$	$4,29 \times 10^{-4}$	$2,75 \times 10^{-3}$
2	500	$1,59 \times 10^{-4}$	$3,49 \times 10^{-4}$	$1,09 \times 10^{-3}$
2	750	$3,64 \times 10^{-4}$	$3,45 \times 10^{-4}$	$2,08 \times 10^{-3}$
2	500	$1,48 \times 10^{-4}$	$3,49 \times 10^{-4}$	$1,07 \times 10^{-3}$
2	250	$8,36 \times 10^{-5}$	$2,05 \times 10^{-4}$	$3,68 \times 10^{-4}$
2	500	$1,74 \times 10^{-4}$	$3,04 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-3}$
2	146	$7,60 \times 10^{-6}$	$7,60 \times 10^{-6}$	$2,35 \times 10^{-4}$

La vérification de la distribution normale s'est effectuée par le test de bon ajustement de Shapiro-Wilk en utilisant le logiciel statistique *JMP V.9 de SAS Institute*. Le test de bon ajustement nous indique que tous les résultats suivent la loi normale, car  $p > 0,05$ . Cette vérification nous permet donc d'effectuer les tests statistiques comparatifs des moyennes. En portant les résultats en graphique et en effectuant une régression linéaire nous pouvons constater que les courbes suivent une fonction linéaire (Figure 4.10). Suite à l'analyse de la variance des régressions, le taux de production d'iode moléculaire est linéaire avec un intervalle de confiance de 95 %.



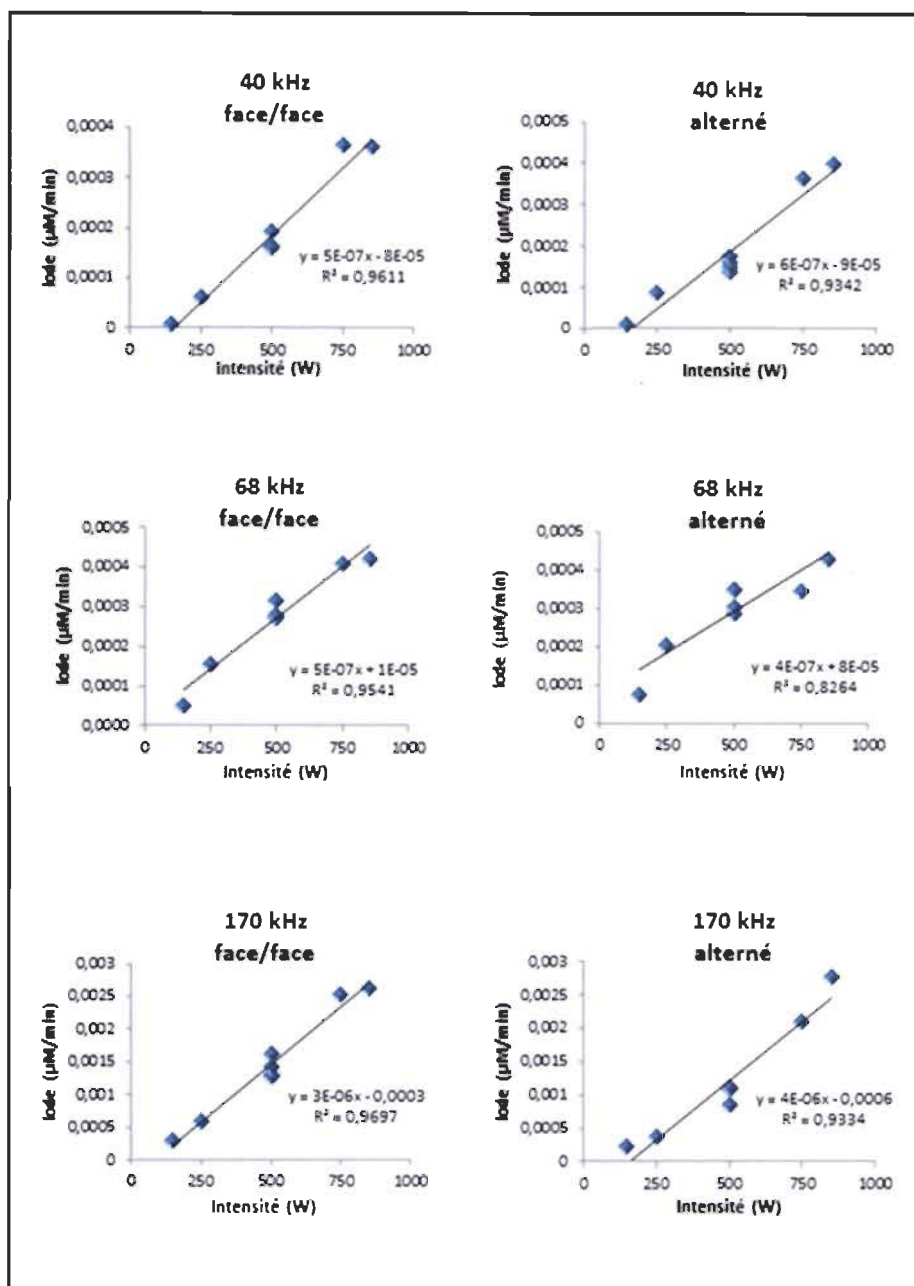


Figure 4.10 : Comparatif des taux de production d'iode moléculaire

Les tests statistiques de Fisher indiquent une valeur de  $p < 0,001$  pour toutes les droites. Par conséquent, nous pouvons conclure qu'il y a une corrélation significative entre la puissance appliquée et le taux de production d'iode moléculaire. Selon les paramètres étudiés, l'augmentation de la puissance appliquée se traduit par une augmentation du taux de production d'iode moléculaire. Ce phénomène a aussi été observé par *Kimura et al.* (1996) lors de leurs études sur la sonochimie [12].

Lors de nos essais, différentes configurations et différentes fréquences ont été étudiées. Nous avons effectué une analyse statistique des moyennes pour déterminer s'il y avait une différence significative entre les configurations et les fréquences. Les analyses comparatives des moyennes par la méthode des grandeurs appariées ont été effectuées avec un intervalle de confiance à 95 %. Dans un premier temps, nous avons vérifié si la configuration des émetteurs avait une influence sur le taux de production d'iode moléculaire (Tableau 4.6).

**Tableau 4.6 : Analyse statistique des monofréquences selon la configuration des émetteurs**

	<b>40 kHz</b>		<b>68 kHz</b>		<b>170 kHz</b>	
	<b>face/face</b>	<b>Alterné</b>	<b>face/face</b>	<b>Alterné</b>	<b>face/face</b>	<b>Alterné</b>
<b>Moyenne (<math>\mu\text{M}/\text{min}</math>)</b>	$1,84 \times 10^{-4}$	$1,99 \times 10^{-4}$	$2,72 \times 10^{-4}$	$2,97 \times 10^{-4}$	$1,45 \times 10^{-3}$	$1,31 \times 10^{-3}$
<b>Écart-type (<math>\mu\text{M}/\text{min}</math>)</b>	$4,65 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-5}$	$4,55 \times 10^{-6}$	$4,86 \times 10^{-6}$	$2,90 \times 10^{-4}$	$3,10 \times 10^{-4}$
<b>variance</b>	> 0,8305		> 0,7165		> 0,7510	
<b>Test student</b>	t > 0,4153 t < 0,5847		t > 0,3582 t < 0,6418		t > 0,6245 t < 0,3755	

L'analyse comparative des moyennes nous permet de conclure qu'il n'y a pas de différence significative entre la configuration des émetteurs à une même fréquence. Le test de Student, nous indique des valeurs de p supérieures à 0,05. Nous avons effectué cette même analyse statistique pour vérifier s'il n'y a pas une différence significative entre les fréquences selon la même configuration.

Tel que montré dans le tableau 4.7 en configuration face à face, le test de Student nous indique que la fréquence 170 kHz induit un taux moyen de production d'iode moléculaire supérieure à ceux obtenus à 40 kHz (+0,00127  $\mu\text{M}/\text{min}$ ) ou à 68 kHz (+0,00118  $\mu\text{M}/\text{min}$  %). La fréquence à 68 kHz induit un taux moyen de production d'iode moléculaire supérieur à celui obtenu à 40 kHz (+0,00009  $\mu\text{M}/\text{min}$ ).

**Tableau 4.7 : Analyse statistique inter monofréquences en configuration face à face**

	<b>68 kHz/40 kHz</b>	<b>170 kHz/68 kHz</b>	<b>170 kHz/40 kHz</b>
<b>Moyenne (<math>\mu\text{M}/\text{min}</math>)</b>	40: $1,80 \times 10^{-4}$ 68: $2,70 \times 10^{-4}$	68: $2,70 \times 10^{-4}$ 170: $1,46 \times 10^{-3}$	40: $1,80 \times 10^{-4}$ 170: $1,46 \times 10^{-3}$
<b>Diff. Moyenne (<math>\mu\text{M}/\text{min}</math>)</b>	$9,00 \times 10^{-5}$	$1,18 \times 10^{-3}$	$1,27 \times 10^{-3}$
<b>Err. Std (<math>\mu\text{M}/\text{min}</math>)</b>	$1,22 \times 10^{-6}$	$2,50 \times 10^{-4}$	$2,50 \times 10^{-4}$
<b>Test student</b>	<b>t &gt; 0,0001</b> t < 0,9999	<b>t &gt; 0,0010</b> t < 0,9990	<b>t &gt; 0,0006</b> t < 0,9994

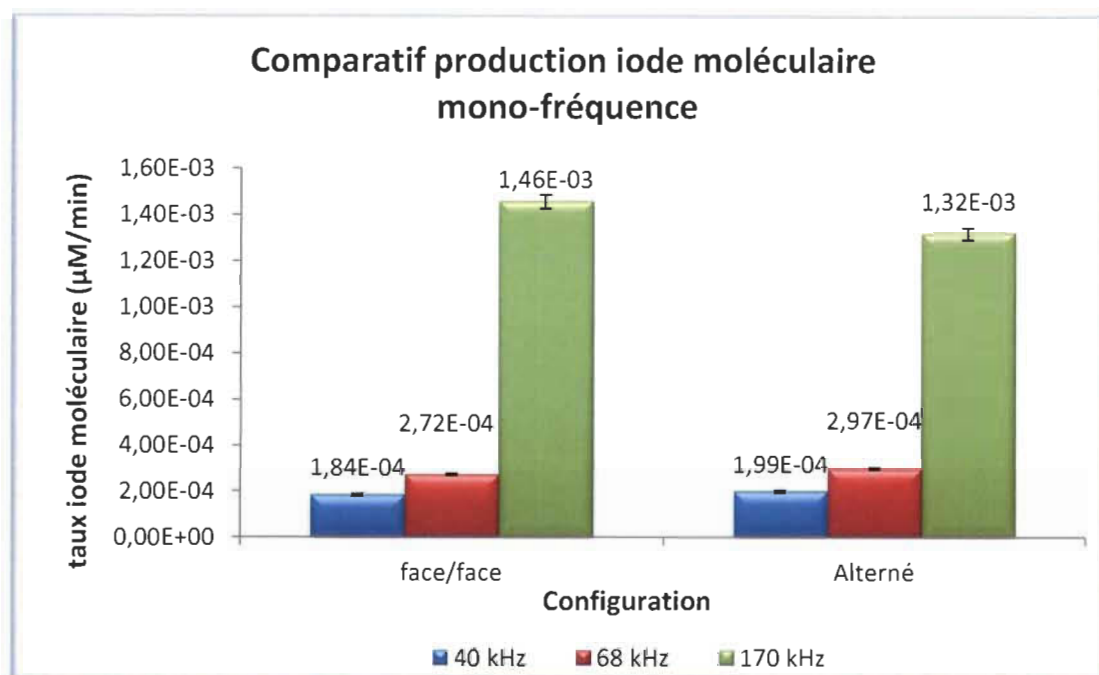
Dans le cas de la configuration alterné, le test de Student (Tableau 4.8) nous indique que la fréquence 170 kHz induit un taux moyen de production d'iode moléculaire supérieure à ceux obtenus à 40 kHz (+0,00112  $\mu\text{M}/\text{min}$ ) ou à 68 kHz (+0,00102  $\mu\text{M}/\text{min}$ ). La fréquence à 68 kHz induit un taux moyen de production d'iode moléculaire supérieur à celui à 40 kHz (+0,0001  $\mu\text{M}/\text{min}$ ). En portant en graphique ces résultats obtenus, nous sommes en mesure d'observer les différences (Figure 4.11).

**Tableau 4.8 : Analyse statistique inter monofréquences en configuration alternée**

	<b>68 kHz/40 kHz</b>	<b>170 kHz/68 kHz</b>	<b>170 kHz/40 kHz</b>
<b>Moyenne (<math>\mu\text{M}/\text{min}</math>)</b>	40: $2,00 \times 10^{-4}$ 68: $3,00 \times 10^{-4}$	68: $3,00 \times 10^{-4}$ 170: $1,32 \times 10^{-3}$	40: $2,00 \times 10^{-4}$ 170: $1,32 \times 10^{-3}$
<b>Diff. Moyenne (<math>\mu\text{M}/\text{min}</math>)</b>	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,02 \times 10^{-3}$	$1,12 \times 10^{-3}$
<b>Err. Std (<math>\mu\text{M}/\text{min}</math>)</b>	$3,48 \times 10^{-6}$	$2,80 \times 10^{-4}$	$2,70 \times 10^{-4}$
<b>Test student</b>	<b>t &gt; 0,0154</b> t < 0,9846	<b>t &gt; 0,0053</b> t < 0,9947	<b>t &gt; 0,0028</b> t < 0,9972

Cette étude nous permet donc de conclure que plus les fréquences sont élevées, plus ils induisent un taux de production d'iode moléculaire élevé pour une même puissance. Selon nos résultats la fréquence à 68 kHz induit un taux de production d'iode moléculaire moyen de 33 % plus élevé qu'à 40 kHz. La fréquence à 170 kHz induit un taux de

production d'iode moléculaire moyen supérieur de 600 % comparé à 40 kHz et un taux supérieur moyen de 350 % comparé à 68 kHz.



**Figure 4.11 : Taux de production d'iode moléculaire en monofréquence**

Plusieurs auteurs ont observé le même phénomène, plus la fréquence est élevée plus le taux de production d'iode moléculaire est élevé [11-12-13-15-18]. Ce phénomène est relié à la longueur des ondes.

Tel que mentionné à la section 2.2.1, les hertz indiquent le nombre de cycles par seconde. Donc, une fréquence élevée se traduit par un nombre de cycles par seconde plus élevé, ce qui engendre des zones de compression et de raréfaction plus courtes.

Sachant que la formation des bulles de cavitation s'effectue lors de ce phénomène, la densité de formation des bulles de cavitation est donc supérieure dans un système à haute fréquence. Une plus haute densité de bulles engendre une concentration plus élevée en radicaux et par conséquent, le taux de production d'iode moléculaire est plus élevé.

### 4.3 Calibration des multifréquences

La calibration en mode multifréquence s'est effectuée selon deux systèmes :

- Multifréquence en simultanée
- Multifréquence additionnée

La multifréquence en simultanée est caractérisée par l'application des deux fréquences en même temps sur le sonotube. La multifréquence additionnée sera établie comme étant la simulation de deux sonotubes avec l'application d'une seule fréquence par sonotube.

Lors de la calibration du sonotube en multifréquence, nous avons étudié les effets engendrés par l'application de deux fréquences en simultanées dans le même sonotube. Nous avons étudié s'il y a présence d'un effet de synergie lors de l'application des fréquences en simultanées sur la formation de la cavitation. Comme base de comparaison, nous avons utilisé le système à fréquence additionnée.

#### 4.3.1 Capacité calorifique acoustique

Les résultats de la capacité calorifique acoustique multifréquence en simultanée ont été calculés de la même manière qu'à la section 4.2.1 (Tableau 4.9). Les conditions expérimentales appliquées sont les mêmes que ceux utilisés lors de la calibration du système en monofréquence.

Pour les résultats de la capacité calorifique acoustique multifréquence en mode additionné (Tableau 4.10), les puissances calorifiques ont été calculées en additionnant les résultats obtenus lors de la calibration en mode monofréquence.

Les résultats obtenus en mode additionné simulent une condition où la première moitié du tube est à une fréquence et la deuxième moitié du tube à une autre fréquence. La puissance théorique totale moyenne du système provenant du plan expérimental est de 1000 watts.

**Tableau 4.9 : Capacité calorifique acoustique en multifréquence simultanée**

<i>Bloc</i>	<i>Gen #1 (W)</i>	<i>Gen #2 (W)</i>	<i>Intensité totale (W)</i>	<i>68 kHz/40 kHz (W)</i>	<i>68 kHz/170 kHz (W)</i>	<i>40 kHz/170 kHz (W)</i>
1	146	500	646	529,2	340,2	359,1
1	250	750	1000	491,4	434,7	453,6
1	500	500	1000	548,1	472,5	529,2
1	500	854	1354	718,2	756,0	699,3
1	750	750	1500	850,5	888,3	850,5
1	500	500	1000	585,9	510,3	529,2
1	500	146	646	359,1	264,6	321,3
1	854	500	1354	737,1	737,1	756,0
1	500	500	1000	472,5	567,0	510,3
1	750	250	1000	812,7	491,4	548,1
1	250	250	500	170,1	245,7	264,6
1	500	500	1000	548,1	491,4	529,2
2	854	500	1354	623,7	756,0	718,2
2	146	500	646	226,8	359,1	321,3
2	250	750	1000	359,1	510,3	548,1
2	500	500	1000	359,1	548,1	548,1
2	500	854	1354	623,7	737,1	718,2
2	750	750	1500	642,6	869,4	831,6
2	500	500	1000	378,0	604,8	548,1
2	500	146	646	396,9	378,0	359,1
2	500	500	1000	415,8	567,0	529,2
2	750	250	1000	548,1	567,0	529,2
2	250	250	500	264,6	245,7	226,8
2	500	500	1000	472,5	434,7	529,2

**Tableau 4.10 : Capacité calorifique acoustique en monofréquence additionnée**

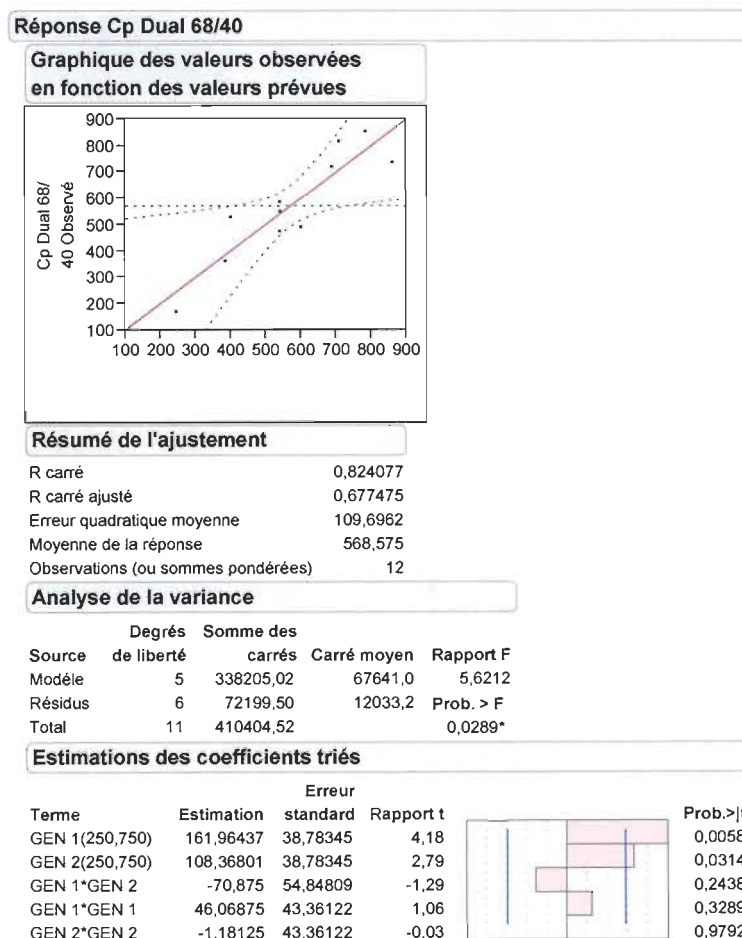
<i>Bloc</i>	<i>Gen #1 (W)</i>	<i>Gen #2 (W)</i>	<i>Intensité Totale (W)</i>	<i>68 kHz/40 kHz (W)</i>	<i>40 kHz/170 kHz (W)</i>	<i>68 kHz/170 kHz (W)</i>
1	854	500	1354	718,2	718,2	737,1
1	146	500	646	321,3	321,3	302,4
1	250	750	1000	472,5	491,4	567
1	500	500	1000	510,3	510,3	529,2
1	500	854	1354	737,1	737,1	737,1
1	750	750	1500	831,6	793,8	869,4
1	500	500	1000	434,7	453,6	510,3
1	500	146	646	302,4	302,4	302,4
1	500	500	1000	529,2	510,3	510,3
1	750	250	1000	548,1	510,3	510,3
1	250	250	500	189,0	207,9	207,9
1	500	500	1000	548,1	548,1	529,2
2	854	500	1354	718,2	699,3	737,1
2	146	500	646	283,5	283,5	321,3
2	250	750	1000	472,5	529,2	567,0
2	500	500	1000	548,1	585,9	604,8
2	500	854	1354	756,0	793,8	793,8
2	750	750	1500	831,6	831,6	869,4
2	500	500	1000	567,0	548,1	585,9
2	500	146	646	340,2	321,3	321,3
2	500	500	1000	510,3	472,5	491,4
2	750	250	1000	510,3	510,3	510,3
2	250	250	500	151,2	207,9	207,9
2	500	500	1000	510,3	472,5	491,4

La vérification de la distribution normale s'est effectuée par le test de bon ajustement de Shapiro-Wilk en utilisant le logiciel statistique *JMP V.9 de SAS Institute*. Le test de bon ajustement nous indique que tous les résultats suivent la loi normale, car  $p > 0,05$ . Cette vérification nous autorise donc à effectuer les tests statistiques appropriés.

#### 4.3.1.1 Multifréquence en mode simultanée

##### A) L'analyse statistique du modèle linéaire de l'émission en mode face/face

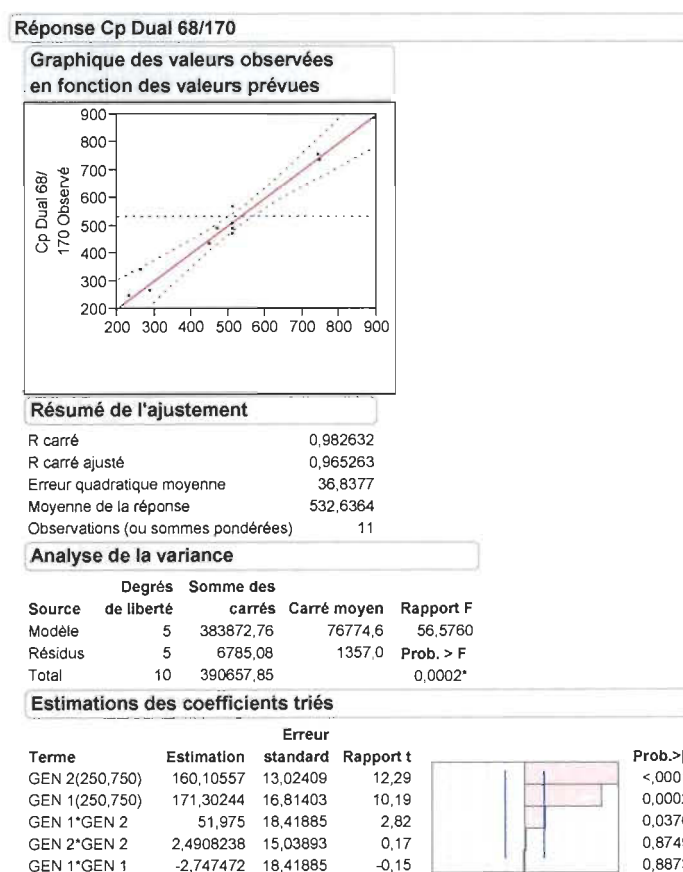
La linéarité des résultats obtenus pour le *Cp dual 68 kHz / 40 kHz* a été vérifiée par un test Anova. La régression nous indique un coefficient (R carré) de 0,82 et l'analyse de la variance confirme que les résultats suivent un modèle linéaire, car  $p < 0,05$  à 95 % I.C. (Figure 4.12).



**Figure 4.12 : Analyse statistique Anova du Cp simultanée 68 kHz / 40 kHz face/face**

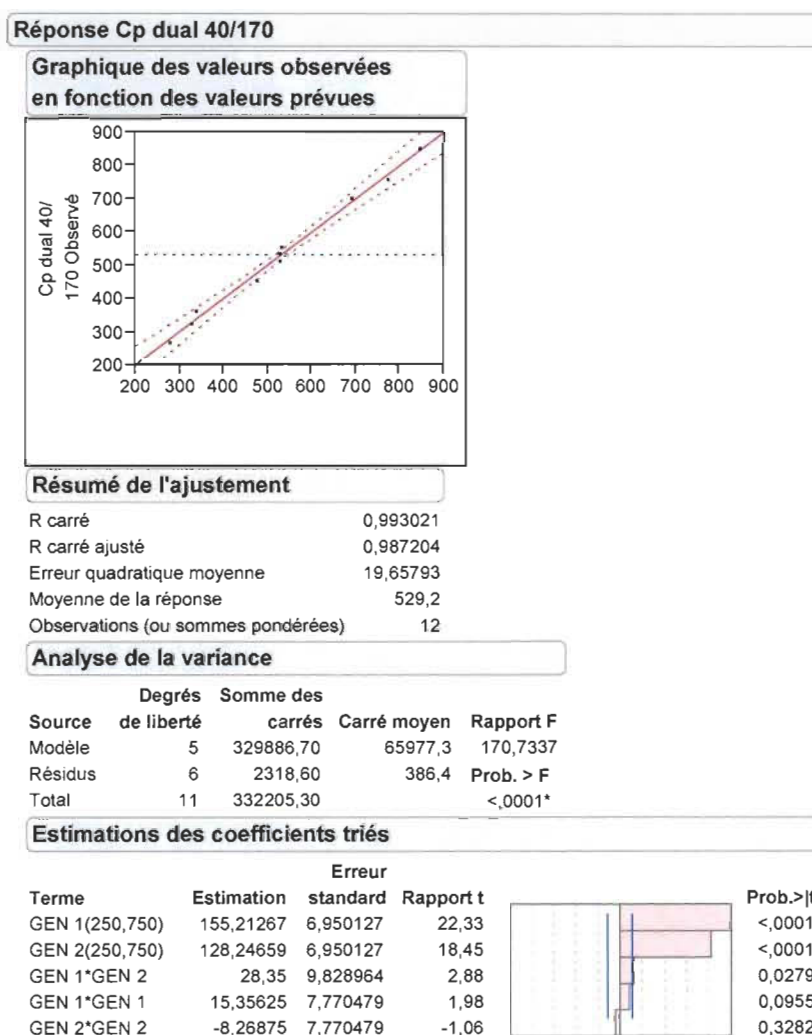


Nous pouvons observer que la fréquence 68 kHz est le coefficient qui a le plus d'influence sur le modèle selon *l'estimation des coefficients triés* (Figure 4.12). Les résultats obtenus pour le *Cp dual 68 kHz / 170 kHz* suivent une fonction linéaire selon le test Anova. La régression (R carré) nous indique un coefficient de 0,98 et l'analyse de la variance confirme que les résultats suivent un modèle linéaire, car  $p < 0,05$  (Figure 4.13). Nous pouvons observer que la fréquence 170 kHz est le coefficient qui a le plus d'influence sur le modèle selon *l'estimation des coefficients triés* (Figure 4.13). Nous pouvons aussi observer que la fréquence 68 kHz et 170 kHz ont un effet synergique entre eux sur le Cp. En observant les estimations des coefficients GEN 1\*GEN 2, le  $p < 0,05$  ce qui indique une forte interaction. Cette synergie indique qu'à une puissance donnée en mono fréquence, l'énergie transférée est plus faible que l'application de cette même puissance mais en utilisant les fréquences 68 kHz et 170 kHz en simultanée.



**Figure 4.13 : Analyse statistique Anova du Cp simultanée 68 kHz / 170 kHz face/face**

La régression linéaire des résultats de la capacité acoustique calorimétrique du couple *dual 40 kHz / 170 kHz* a été vérifiée par un test Anova. La régression nous indique un coefficient (R carré) de 0,99 et l'analyse de la variance confirme que les résultats suivent un modèle linéaire, car  $p < 0,05$  (Figure 4.14). Nous pouvons observer que la fréquence 170 kHz est le coefficient qui a le plus d'influence sur le modèle selon *l'estimation des coefficients triés*. Nous pouvons aussi observer que la fréquence 40 kHz et 170 kHz ont un effet synergique entre eux sur le Cp. Ce même phénomène de synergie a été observé avec le couple 68 kHz et 170 kHz précédemment.



**Figure 4.14 : Analyse statistique Anova du Cp simultanée 40 kHz / 170 kHz face/face**

### 4.3.1.2 L'analyse statistique du modèle linéaire de l'émission en mode alterné

La linéarité des résultats obtenus pour le *Cp dual alterné 68 kHz /40 kHz* a été vérifiée par un test Anova. La régression nous indique un coefficient (R carré) de 0,95 et l'analyse de la variance confirme que les résultats suivent un modèle linéaire, car  $p < 0,05$  (Figure 4.15). Nous pouvons observer que la fréquence 68 kHz est le coefficient qui a le plus d'influence sur le modèle selon *l'estimation des coefficients triés*.

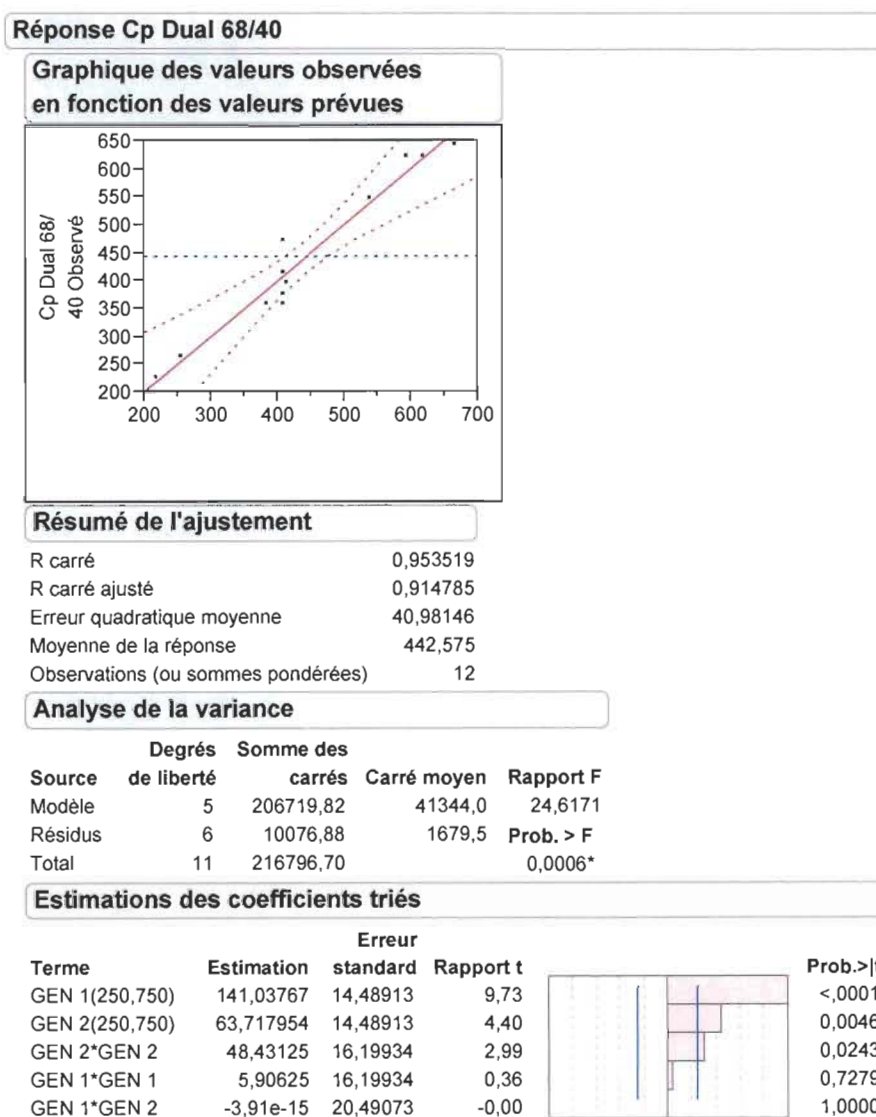
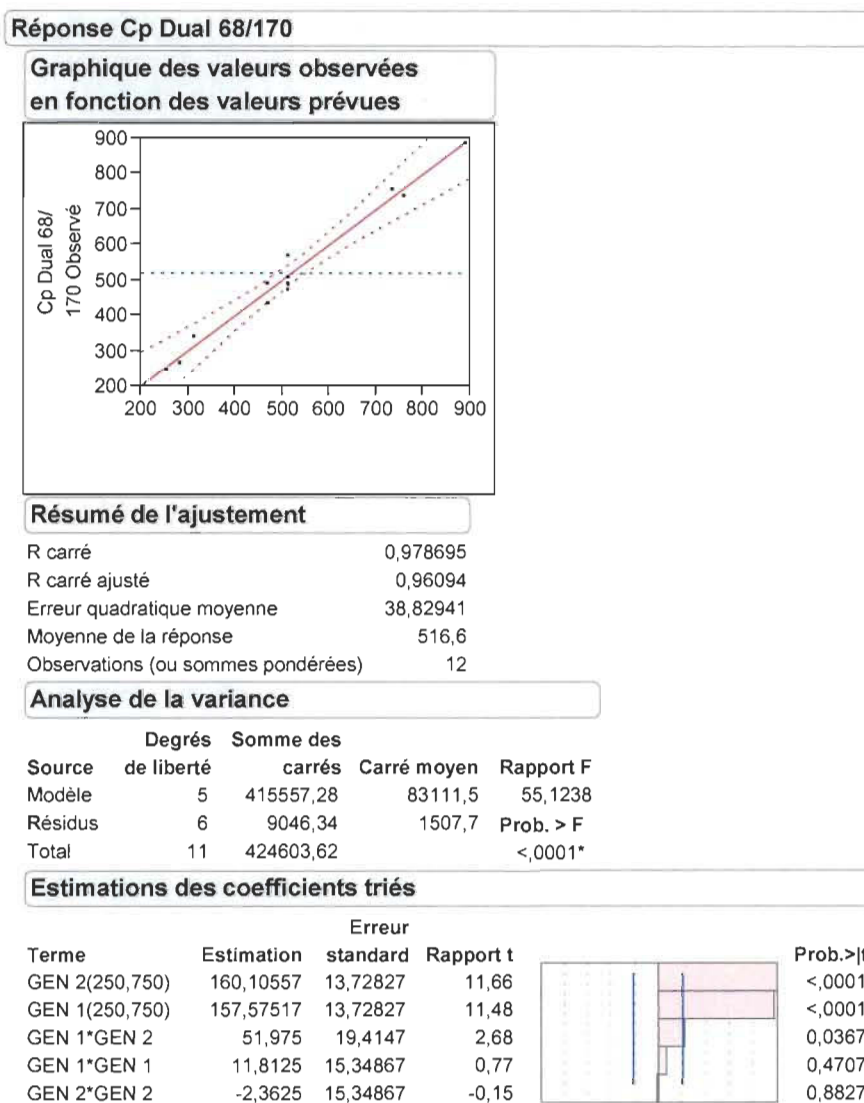


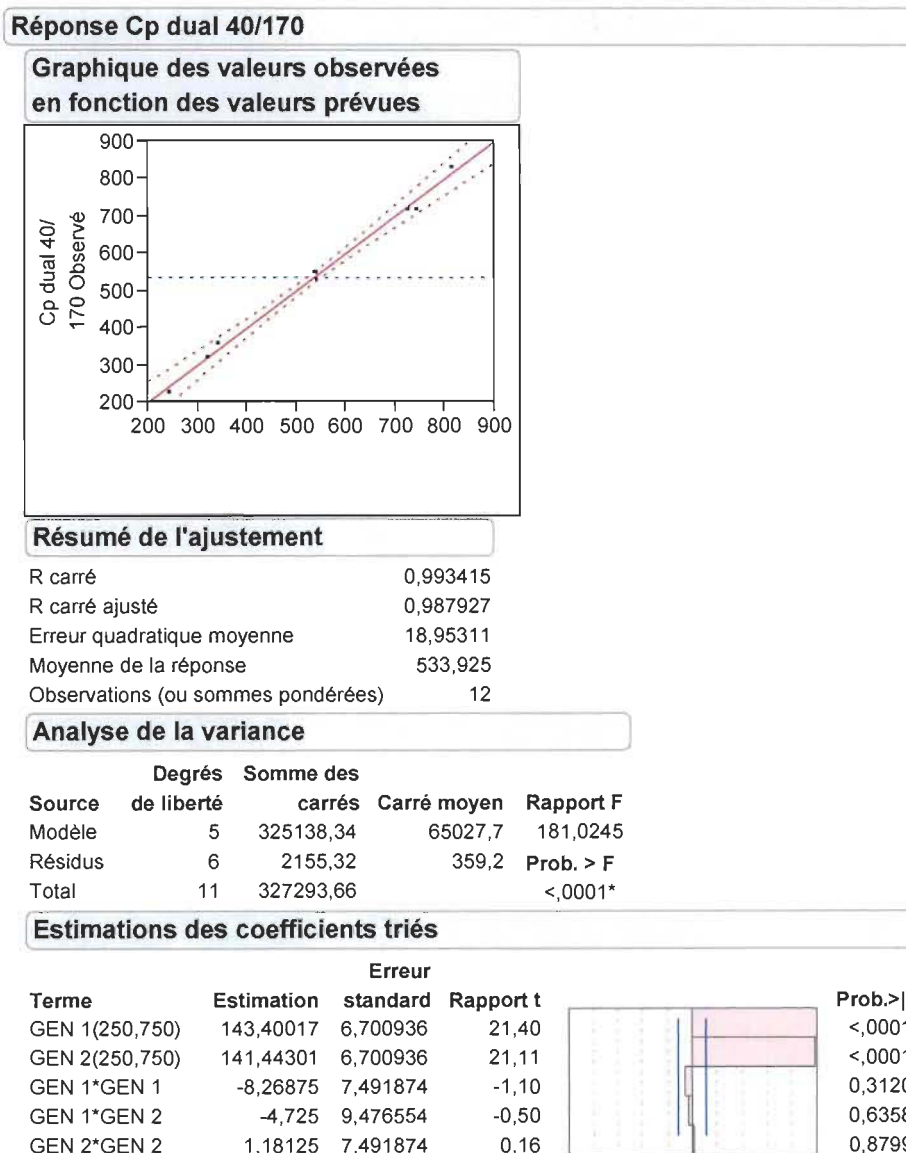
Figure 4.15 : Analyse statistique Anova du Cp simultanée 68 kHz / 40 kHz alternés

La linéarité des résultats obtenus pour le *Cp dual 68 kHz / 170 kHz* a été vérifiée par un test Anova. La régression nous indique un coefficient de 0,98 et l'analyse de la variance confirme que les résultats suivent un modèle linéaire, car  $p F < 0,05$  (Figure 4.16). Nous pouvons observer que la fréquence 170 kHz est le coefficient qui a le plus d'influence sur le modèle selon *l'estimation des coefficients triés*, mais la fréquence à 68 kHz est très similaire à l'influence du 170 kHz (Rapport t = 11,48 à 68 kHz et 11,66 à 170 kHz. Nous pouvons aussi observer que la fréquence 68 kHz et 170 kHz ont un effet synergique entre eux sur le Cp.



**Figure 4.16 : Analyse statistique Anova du Cp simultanée 68 kHz / 170 kHz alternés**

La linéarité des résultats obtenus pour le *Cp dual 40 kHz / 170 kHz* a été vérifiée par un test Anova. La régression nous indique un coefficient de 0,99 et l'analyse de la variance confirme que les résultats suivent un modèle linéaire, car  $p F < 0,05$  (Figure 4.17). Nous pouvons observer que la fréquence 170 kHz est le coefficient qui a le plus d'influence sur le modèle selon *l'estimation des coefficients triés*, mais la fréquence à 40 kHz est très similaire à l'influence du 170 kHz (Rapport  $t = 21,11$  à 40 kHz et 21,40 à 170 kHz).



**Figure 4.17 : Analyse statistique Anova du Cp simultanée 40 kHz / 170 kHz alternés**

### B) L'analyse comparative des moyennes en multifréquence simultanée

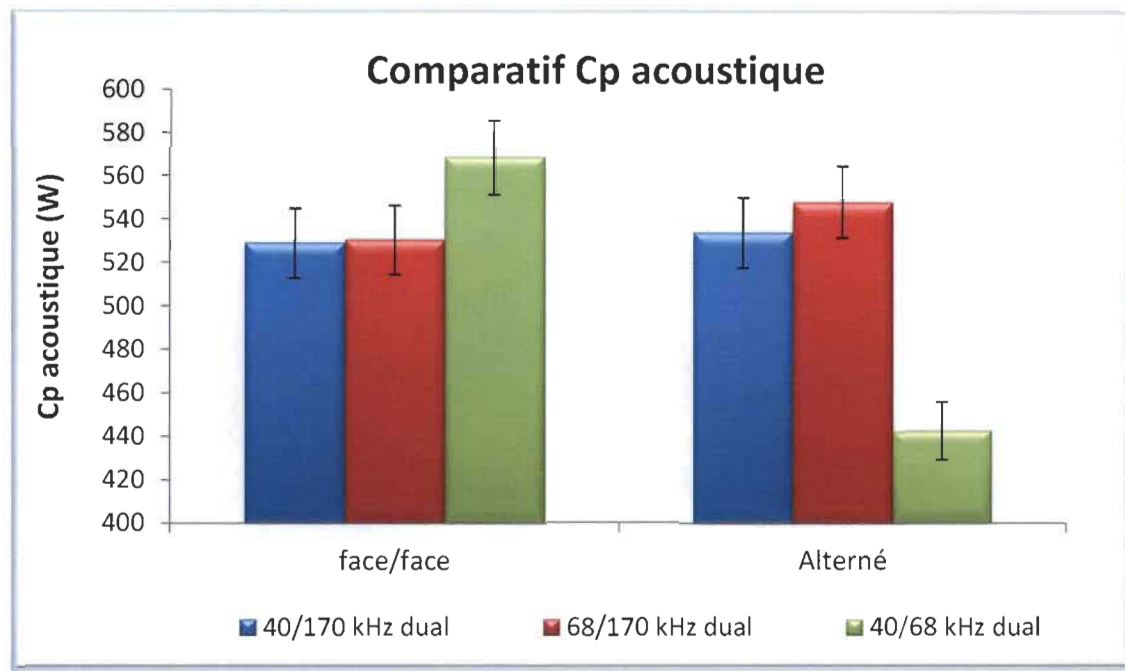
Les résultats de l'analyse statistique des moyennes de la capacité calorifique acoustique multifréquence (Tableau 4.11) nous montre que les trois configurations possèdent une différence significative de leur moyenne. Le mode 68 kHz/ 40 kHz face/face obtient une capacité calorifique acoustique supérieure ( $t < 0,0406$ ) à celui de 68 kHz/ 40 kHz alterné. Le mode face/face indique une valeur de 126 W supérieur au mode alterné, ce mode face/face nous montre un effet synergétique. Le mode 68 kHz/ 40 kHz alterné démontre aussi une valeur de la capacité acoustique inférieure à celui de 40 kHz/ 170 kHz alternés (-91 W) et celui de 68 kHz/ 170 kHz alternés (-106 W).

**Tableau 4.11 : Analyse comparative des moyennes multifréquence simultanées**

		Moyenne (W)	Err. Std. (W)	Test student	% énergie transmise
40 kHz/ 170 kHz	face/face	529,2	49,98	$t > 0,4737$	52,92
	Alterné	533,9		$t < 0,5263$	53,30
68 kHz / 170 kHz	face/face	516,6	76,92	$t > 0,3431$	51,66
	Alterné	548,1		$t < 0,6569$	54,81
68 kHz / 40 kHz	face/face	568,5	48,74	$t > 0,9594$	56,85
	Alterné	442,5		$t < 0,0406$	44,25
68 kHz / 170 kHz	face/face	516,6	33,80	$t > 0,9238$	51,66
68 kHz / 40 kHz		568,5		$t < 0,0762$	56,85
40 kHz/ 170 kHz	face/face	529,2	27,27	$t > 0,9116$	52,92
68 kHz / 40 kHz		568,5		$t < 0,0884$	56,85
40 kHz/ 170 kHz	face/face	529,2	11,93	$t > 0,1569$	52,92
68 kHz / 170 kHz		516,6		$t < 0,8431$	51,66
68 kHz / 170 kHz	Alterné	548,1	27,66	$t > 0,0014$	54,81
68 kHz / 40 kHz		442,5		$t < 0,9986$	44,25
40 kHz/ 170 kHz	Alterné	533,9	24,93	$t > 0,0019$	53,30
68 kHz / 40 kHz		442,5		$t < 0,9981$	44,25
40 kHz/ 170 kHz	Alterné	533,9	12,11	$t > 0,8666$	53,30
68 kHz / 170 kHz		548,1		$t < 0,1334$	54,81



Ces résultats nous démontrent que le mode alterné 68 kHz/ 40 kHz est le mode le moins efficace, avec un taux de transfert de 440 W soit 44,25 % de la puissance appliqué au générateur (Figure 4.18).



**Figure 4.18 : Comparaison des moyennes en simultanée**

#### **4.3.1.3 Comparatif de la puissance calorifique acoustique entre une multi-fréquence en mode simultanée et en mode additionnée**

En effectuant une analyse comparative des moyennes (Tableau 4.12), nous pouvons observer qu'il y a trois différences significatives de la valeur du p value provenant du t-Test (en rouge dans le tableau). La capacité calorifique face/face du couple 40 kHz/ 170 kHz Dual est significativement supérieur de 4 % à celle du couple 40 kHz/ 170 kHz additionnés. La capacité calorifique face/face du couple 68 kHz/ 40 kHz Dual est significativement supérieur de 11 % à celle du couple 68 kHz/ 40 kHz additionnés et la capacité calorifique alternée du couple 68 kHz/ 40 kHz additionnés est significativement supérieur de 16 % à celle du couple 68 kHz/ 40 kHz Dual. Suite à l'analyse des moyennes, les autres configurations sont considérées comme étant non significativement différente à 95 % d'intervalle de confiance.

**Tableau 4.12 : Analyse comparative du même couple de fréquence entre le mode additionné et dual**

			<i>Moyenne (W)</i>	<i>Diffé- rence (W)</i>	<i>Err. Std.</i>	<i>Test student</i>	<i>% énergie transmise</i>
40 kHz/ 170 kHz	Additionné	face/face	508,7	20,47	10,7768	$t > 0,0420$ $t < 0,9580$	50,87
	Dual		529,0				52,90
	Additionné	Alterné	521,3	12,60	10,99	$t > 0,1380$ $t < 0,8620$	52,13
	Dual		533,9				53,39
68 kHz/ 170 kHz	Additionné	face/face	525,7	4,750	9,67	$t > 0,3169$ $t < 0,6831$	52,58
	Dual		530,5				53,05
	Additionné	Alterné	541,8	6,30	14,59	$t > 0,3371$ $t < 0,6629$	54,18
	Dual		548,1				54,81
68 kHz/ 40 kHz	Additionné	face/face	511,8	56,70	28,49	$t > 0,0360$ $t < 0,9640$	51,19
	Dual		568,5				56,86
	Additionné	Alterné	513,4	-70,87	30,87	$t > 0,9788$ $t < 0,0212$	51,35
	Dual		442,5				44,26

Par la suite, nous avons effectué une évaluation des différences entre les moyennes (Tableau 4.13) selon les différents modes d'émissions (dual vs additionné) et de configuration (alterné vs face/face). Suite à l'analyse, nous pouvons conclure que la couple simultanée (dual) 68 kHz/40 kHz en mode face/face est le plus performant dans le transfert énergétique avec un taux de 56,86 %. L'analyse statistique démontre que ce couple est significativement supérieur à un I.C. de 95 %.

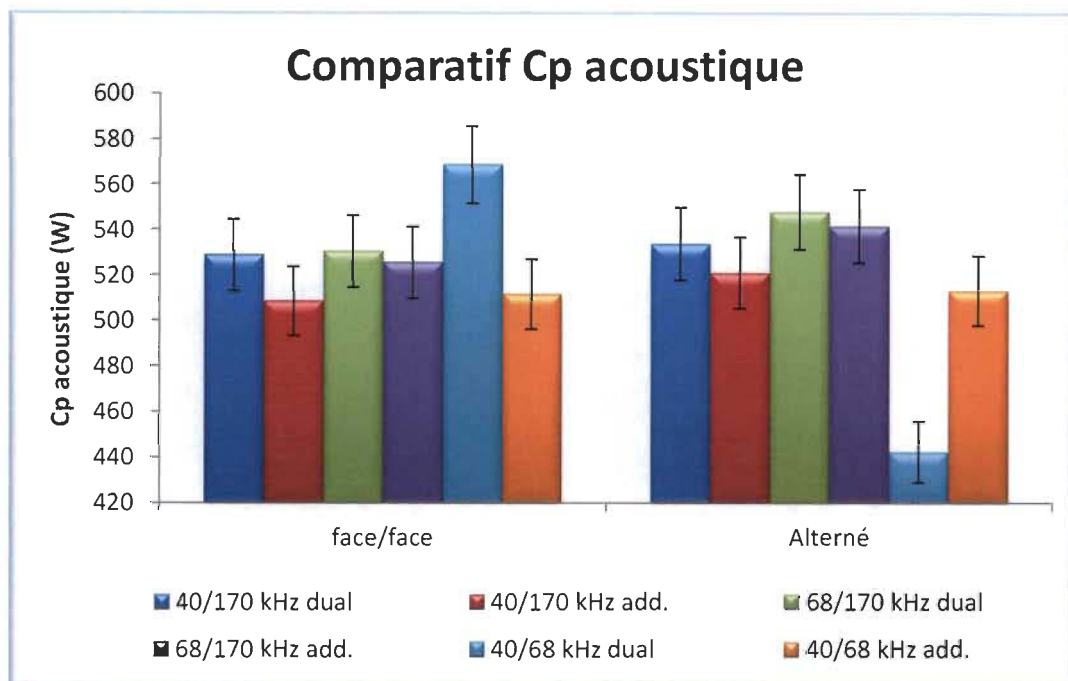
Le mode alterné du couple 68 kHz/40 kHz en simultané est celui ayant le taux de transfert énergétique le plus bas, soit 44,26 %. En analysant de plus près ce couple, le mode face/face engendre un taux de transfert énergétique supérieur en mode simultané comparé au mode additionné, mais l'effet contraire se produit en mode alterné. Le mode alterné semble engendrer une détérioration de l'efficacité énergétique du couple 68 kHz/40kHz. Cet effet n'a pas été observé sur les autres fréquences.

L'observation en graphique des moyennes démontre bien les différences en les différent taux de transfert énergétique (Figure 4.19).



**Tableau 4.13 : Analyse des moyennes selon les différents modes d'émissions (dual vs additionné) et de configuration (alterné vs face/face)**

			Moyenne (W)	Diffé- rence (W)	Err. Std. (W)	Test student	% énergie transmise
40 kHz/ 170 kHz	Additionné	face/face	508,7	-59,85	30,22	t > 0,9634 t < 0,0366	50,87
68 kHz/ 40 kHz	Dual	face/face	568,5				56,86
40 kHz/ 170 kHz	Dual	face/face	529,2	17,32	11,50	t > 0,0801 t < 0,9199	52,92
68 kHz/ 40 kHz	Additionné	face/face	511,8				51,19
68 kHz/ 170 kHz	Dual	face/face	516,6	4,725	13,78	t > 0,3691 t < 0,6309	51,66
68 kHz/ 40 kHz	Additionné	face/face	511,8				51,19
40 kHz/ 170 kHz	Additionné	face/face	508,7	-7,875	14,23	t > 0,7044 t < 0,2956	50,87
68 kHz/ 170 kHz	Dual	face/face	516,6				51,66
40 kHz/ 170 kHz	Dual	face/face	529,2	17,32	11,50	t > 0,0801 t < 0,9199	52,92
68 kHz/ 170 kHz	Additionné	face/face	511,8				51,19
68 kHz/ 170 kHz	Additionné	face/face	511,8	-56,70	28,49	t > 0,9640 t < 0,0360	51,19
68 kHz/ 40 kHz	Dual	face/face	568,5				56,86
40 kHz/ 170 kHz	Additionné	alterné	521,3	78,75	30,40	t > 0,0126 t < 0,9874	52,13
68 kHz/ 40 kHz	Dual	alterné	442,5				44,25
40 kHz/ 170 kHz	Dual	alterné	533,9	20,47	13,45	t > 0,0782 t < 0,9218	53,39
68 kHz/ 40 kHz	Additionné	alterné	513,4				51,35
68 kHz/ 170 kHz	Dual	alterné	548,1	34,65	14,68	t > 0,0189 t < 0,9811	54,81
68 kHz/ 40 kHz	Additionné	alterné	513,4				51,35
40 kHz/ 170 kHz	Additionné	Alterné	521,3	-26,77	14,61	t > 0,9529 t < 0,0471	52,13
68 kHz/ 170 kHz	Dual	Alterné	548,1				54,81
40 kHz/ 170 kHz	Dual	Alterné	533,9	20,47	13,45	t > 0,0782 t < 0,9218	53,39
68 kHz/ 170 kHz	Additionné	Alterné	513,4				51,35
68 kHz/ 170 kHz	Additionné	Alterné	513,4	70,87	30,87	t > 0,0212 t < 0,9788	51,35
68 kHz/ 40 kHz	Dual	Alterné	442,5				44,25



**Figure 4.19 : Comparaison des capacités acoustiques calorifiques**

### 4.3.2 Production iode moléculaire

La vérification de la distribution normale s'est effectuée par le test de bon ajustement de Shapiro-Wilk en utilisant le logiciel statistique *JMP V.9 de SAS Institute*. Le test de bon ajustement nous indique que tous les résultats suivent la loi normale, car  $p > 0,05$ .

Cette vérification nous autorise donc à effectuer les tests statistiques appropriés basés sur la loi normale.

#### 4.3.2.1 Calibration en mode face/face :

Les résultats obtenue lors de la calibration en mode face à face en multifréquence simultanée sont illustré au tableau 4.14.

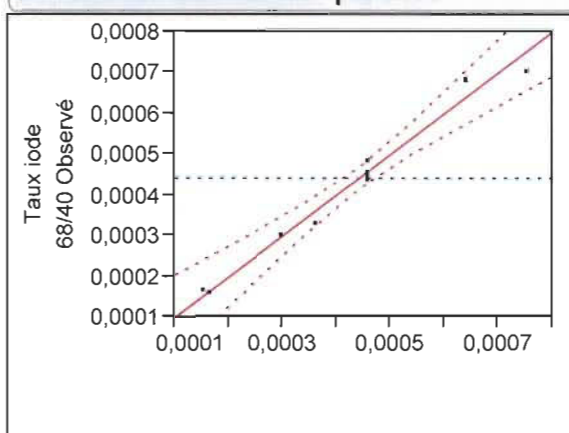
**Tableau 4.14 : Production d'iode moléculaire en multifréquences**

<i>Bloc</i>	<i>Gen #1 (W)</i>	<i>Gen #2 (W)</i>	<i>68 kHz/40 kHz (<math>\mu\text{M}/\text{min}</math>)</i>	<i>68 kHz/170 kHz (<math>\mu\text{M}/\text{min}</math>)</i>	<i>40 kHz/170 kHz (<math>\mu\text{M}/\text{min}</math>)</i>
1	146	500	$1,67 \times 10^{-4}$	$2,28 \times 10^{-4}$	$7,38 \times 10^{-4}$
1	250	750	$3,27 \times 10^{-4}$	$4,11 \times 10^{-4}$	$3,57 \times 10^{-4}$
1	500	500	$4,45 \times 10^{-4}$	$5,09 \times 10^{-4}$	$3,31 \times 10^{-4}$
1	500	854	$6,84 \times 10^{-4}$	$5,74 \times 10^{-4}$	$8,1 \times 10^{-4}$
1	750	750	$7,03 \times 10^{-4}$	$4,49 \times 10^{-4}$	$5,82 \times 10^{-4}$
1	500	500	$4,83 \times 10^{-4}$	$5,44 \times 10^{-4}$	$3,23 \times 10^{-4}$
1	500	146	$3,00 \times 10^{-4}$	$3,50 \times 10^{-4}$	$3,08 \times 10^{-4}$
1	854	500	$6,77 \times 10^{-4}$	$6,24 \times 10^{-4}$	$4,49 \times 10^{-4}$
1	500	500	$4,56 \times 10^{-4}$	$5,44 \times 10^{-4}$	$3,57 \times 10^{-4}$
1	750	250	$4,37 \times 10^{-4}$	$8,29 \times 10^{-4}$	$3,99 \times 10^{-4}$
1	250	250	$1,60 \times 10^{-4}$	$2,93 \times 10^{-4}$	$2,13 \times 10^{-4}$
1	500	500	$4,37 \times 10^{-4}$	$3,57 \times 10^{-4}$	$3,38 \times 10^{-4}$
2	854	500	$5,02 \times 10^{-4}$	$5,13 \times 10^{-4}$	$5,32 \times 10^{-4}$
2	146	500	$1,56 \times 10^{-4}$	$7,19 \times 10^{-4}$	$6,08 \times 10^{-4}$
2	250	750	$3,04 \times 10^{-4}$	$4,98 \times 10^{-4}$	$4,79 \times 10^{-4}$
2	500	500	$4,60 \times 10^{-4}$	$4,33 \times 10^{-4}$	$4,83 \times 10^{-4}$
2	500	854	$5,09 \times 10^{-4}$	$3,92 \times 10^{-4}$	$4,52 \times 10^{-4}$
2	750	750	$6,77 \times 10^{-4}$	$3,50 \times 10^{-4}$	$6,43 \times 10^{-4}$
2	500	500	$4,49 \times 10^{-4}$	$4,41 \times 10^{-4}$	$4,64 \times 10^{-4}$
2	500	146	$2,43 \times 10^{-4}$	$2,93 \times 10^{-4}$	$2,13 \times 10^{-4}$
2	500	500	$4,41 \times 10^{-4}$	$3,31 \times 10^{-4}$	$4,71 \times 10^{-4}$
2	750	250	$4,11 \times 10^{-4}$	$4,14 \times 10^{-4}$	$4,30 \times 10^{-4}$
2	250	250	$1,52 \times 10^{-4}$	$2,62 \times 10^{-4}$	$9,50 \times 10^{-4}$
2	500	500	$4,52 \times 10^{-4}$	$5,55 \times 10^{-4}$	$3,80 \times 10^{-4}$

La linéarité des résultats obtenus pour le taux de production d'iode moléculaire dual 68 kHz / 40 kHz (Gen #1 / Gen #2) a été vérifiée par un test Anova (Figure 4.20). La régression nous indique un coefficient de régression (R carré) de 0,97 et l'analyse de la variance confirme que les résultats suivent un modèle linéaire, car  $p < 0,05$ . Nous pouvons observer que la fréquence 68 kHz est le coefficient qui a le plus d'influence sur le modèle selon l'estimation des coefficients triée.

### Réponse Taux iode 68/40

#### Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues



#### Résumé de l'ajustement

R carré	0,977559
R carré ajusté	0,958858
Erreur quadratique moyenne	3,732e-5
Moyenne de la réponse	0,00044
Observations (ou sommes pondérées)	12

#### Analyse de la variance

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	5	3,63963e-7	7,2793e-8	52,2735
Résidus	6	8,35521e-9	1,3925e-9	Prob. > F
Total	11	3,72319e-7		<,0001*

#### Estimations des coefficients triés

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
GEN 1(250,750)	0,0001718	1,319e-5	13,02	<,0001*
GEN 2(250,750)	0,000122	1,319e-5	9,25	<,0001*
GEN 1*GEN 1	-2,919e-5	1,475e-5	-1,98	0,0952
GEN 1*GEN 2	2,475e-5	1,866e-5	1,33	0,2329
GEN 2*GEN 2	5,8125e-6	1,475e-5	0,39	0,7072

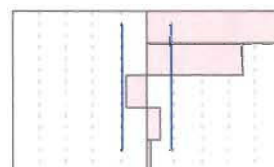
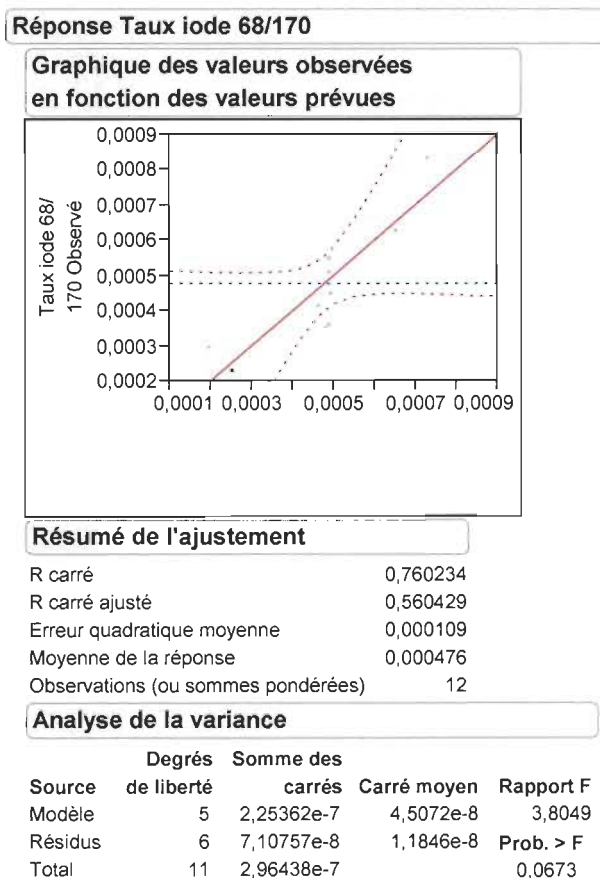


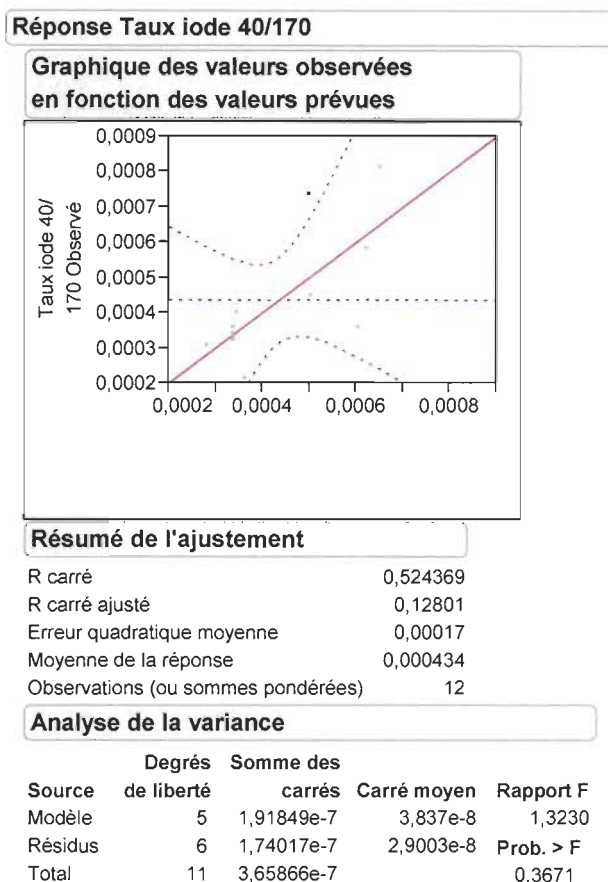
Figure 4.20 : Linéarité des résultats de l'essai 68 kHz/40 kHz face/face

La linéarité des résultats obtenus pour le taux de production d'iode en dual 68 kHz / 170 kHz (Figure 4-21) et 40 kHz / 170 kHz (Figure 4.21 et Figure 4.22) ont été vérifiés par un test Anova. Les régressions nous indiquent un coefficient de 0,76 et de 0,52 respectivement.

L'analyse de la variance confirme que les résultats ne suivent pas un modèle linéaire, car  $p > 0,05$ . Par conséquent, il est statistiquement non adéquat d'utiliser un modèle linéaire pour ces paramètres en fréquence simultanés. Il est important de noter que les données obtenues avec les paramètres 68 kHz/ 40 kHz suivent une fonction linéaire. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que l'utilisation de la fréquence à 170 kHz en mode face/face engendre une augmentation de la variabilité du taux de production d'iode moléculaire.



**Figure 4.21 : Linéarité des résultats de l'essai 68 kHz/170 kHz face/face**



**Figure 4.22 : Linéarité des résultats de l'essai 40 kHz/170 kHz face/face**

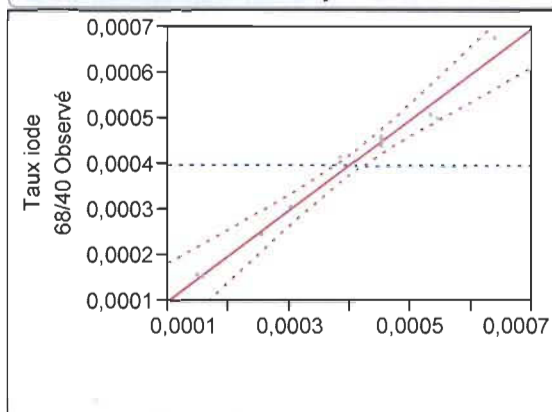
En résumé, la fréquence à 170 kHz obtient le meilleur taux de production d'iode moléculaire selon les résultats obtenus en monofréquence.

### 4.3.3 Calibration en mode alterné

La linéarité des résultats obtenus pour le taux de production en iode moléculaire dual 68 kHz / 40 kHz a été vérifiée par un test Anova. La résumé de l'ajustement nous indique un coefficient de régression (R carré) de 0,98 et l'analyse de la variance confirme que les résultats suivent un modèle linéaire, car  $p < 0,05$  (Figure 4.23). Nous pouvons observer que la fréquence 68 kHz est le coefficient qui a le plus d'influence sur le modèle selon l'estimation des coefficients triée.

### Réponse Taux iode 68/40

#### Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues



#### Résumé de l'ajustement

R carré	0,98035
R carré ajusté	0,963974
Erreur quadratique moyenne	2,942e-5
Moyenne de la réponse	0,000396
Observations (ou sommes pondérées)	12

#### Analyse de la variance

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	5	2,59072e-7	5,1814e-8	59,8678
Résidus	6	5,19288e-9	8,655e-10	Prob. > F
Total	11	2,64265e-7		<,0001*

#### Estimations des coefficients triés

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
GEN 1(250,750)	0,0001402	1,04e-5	13,48	<,0001*
GEN 2(250,750)	9,9273e-5	1,04e-5	9,54	<,0001*
GEN 1*GEN 1	-5,237e-5	1,163e-5	-4,50	0,0041*
GEN 2*GEN 2	-2,887e-5	1,163e-5	-2,48	0,0476*
GEN 1*GEN 2	0,0000285	1,471e-5	1,94	0,1008

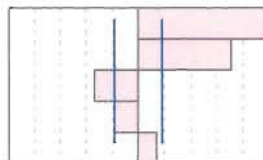


Figure 4.23 : Linéarité des résultats de l'essai 68 kHz/40 kHz alterné

La linéarité des résultats obtenus pour le taux de production d'iode en dual 68 kHz /170 kHz (Figure 4.24) et 40 kHz / 170 kHz (Figure 4.24 et Figure 4.25) ont été vérifiés par un test Anova. Les régressions nous indiquent un coefficient de 0,68 et de 0,75 respectivement.

L'analyse de la variance confirme que les résultats ne suivent pas un modèle linéaire, car  $p > 0,05$ . Par conséquent, il est statistiquement non adéquat d'utiliser un modèle linéaire

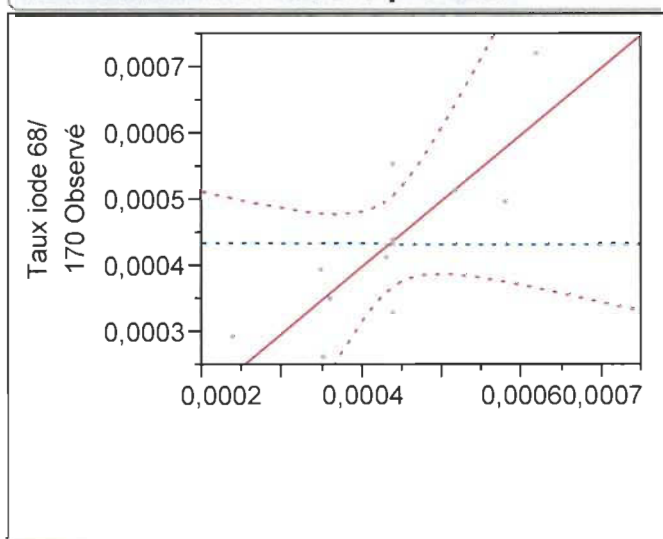


pour ces paramètres en fréquence simultanés. Il est important de noter que les données obtenues avec les paramètres 68 kHz/ 40 kHz suivent une fonction linéaire.

Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que l'utilisation de la fréquence à 170 kHz en mode alterné engendre une augmentation de la variabilité du taux de production d'iode moléculaire.

### Réponse Taux iode 68/170

#### Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues



#### Résumé de l'ajustement

R carré	0,683881
R carré ajusté	0,420449
Erreur quadratique moyenne	9,617e-5
Moyenne de la réponse	0,000433
Observations (ou sommes pondérées)	12

#### Analyse de la variance

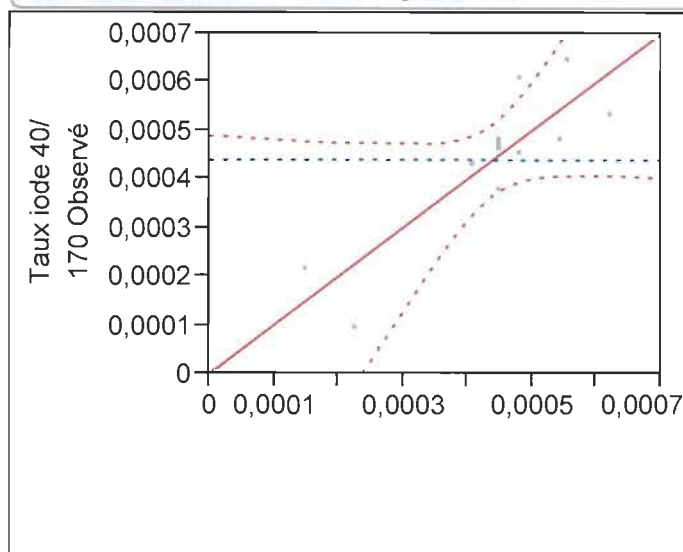
Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	5	1,20051e-7	2,401e-8	2,5960
Résidus	6	5,54924e-8	9,2487e-9	Prob. > F
Total	11	1,75543e-7		0,1385

**Figure 4.24 : Vérification de la linéarité des résultats de l'essai 68 kHz/170 kHz alterné**



### Réponse Taux iode 40/170

#### Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues



#### Résumé de l'ajustement

R carré	0,750675
R carré ajusté	0,542905
Erreur quadratique moyenne	0,000103
Moyenne de la réponse	0,000438
Observations (ou sommes pondérées)	12

#### Analyse de la variance

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	5	1,93019e-7	3,8604e-8	3,6130
Résidus	6	6,41081e-8	1,0685e-8	<b>Prob. &gt; F</b>
Total	11	2,57127e-7		0,0747

**Figure 4.25 : Vérification de la linéarité des résultats de l'essai 40 kHz/170 kHz alterné**

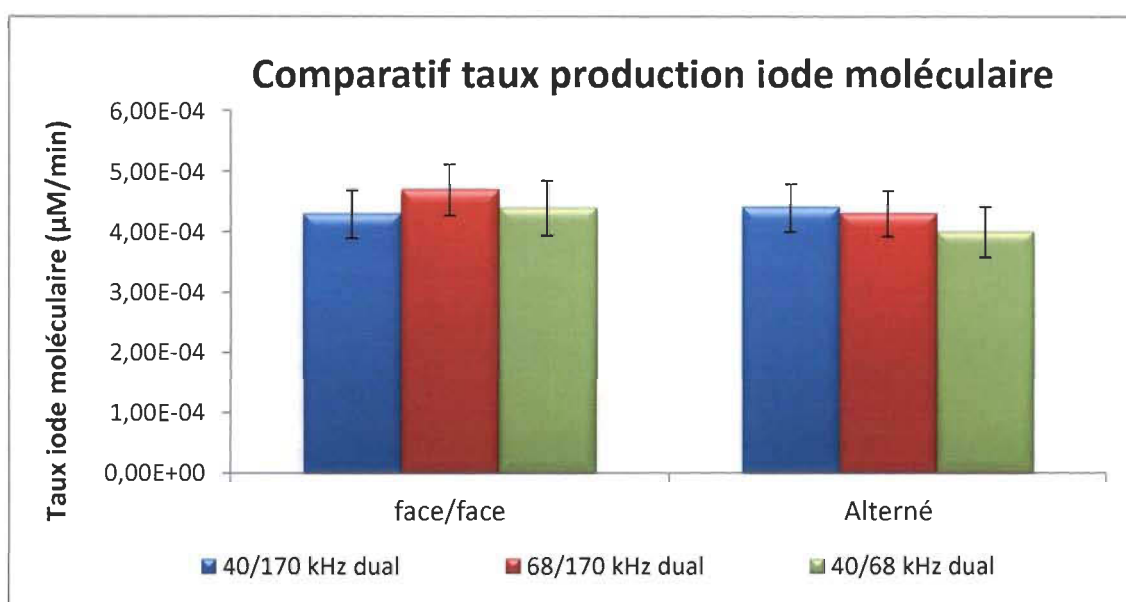
Suite aux essais effectués en mode face/face et en mode alterné, l'utilisation des basses fréquences (68 kHz et 40 kHz) couplée à la haute fréquence à 170 kHz engendre des taux de production en iodes moléculaire qui ne suivent pas une fonction linéaire selon les analyses statistiques. Ces données nous indiquent que les résultats ne sont pas statistiquement différents à la moyenne effectuée sur l'ensemble des résultats du plan expérimental. La présence de la fréquence à 170 kHz dans le couplage engendre une variabilité

(erreur type plus élevée) dans le taux de production d'iode moléculaire. Nous avons effectué une évaluation comparative des moyennes des plans expérimentaux. L'analyse nous indique que tous les résultats obtenus ne comportent pas de différence significative en les paramètres ultrasoniques appliqués, car le p value sont tous supérieur à 0,05 (Tableau 4.15).

**Tableau 4.15 : Analyse comparative des moyennes ( $\mu\text{M}/\text{min}$ ) du mode simultané**

		<i>Moyenne</i> ( $\mu\text{M}/\text{min}$ )	<i>Err. Std.</i> ( $\mu\text{M}/\text{min}$ )	<i>Test student</i>
40 kHz/ 170 kHz	face/face	$4,34 \times 10^{-4}$	$4,86 \times 10^{-5}$	$t > 0,4785$
	Alterné	$4,38 \times 10^{-4}$	$4,86 \times 10^{-5}$	$t < 0,5215$
68 kHz/ 170 kHz	face/face	$4,73 \times 10^{-4}$	$4,51 \times 10^{-5}$	$t > 0,5334$
	Alterné	$4,33 \times 10^{-4}$	$4,32 \times 10^{-5}$	$t < 0,7333$
40 kHz/ 68 kHz	face/face	$4,40 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^{-5}$	$t > 0,7305$
	Alterné	$3,96 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^{-5}$	$t < 0,2695$
40 kHz/ 170 kHz	face/face	$4,30 \times 10^{-4}$	$7,00 \times 10^{-5}$	$t > 0,7197$
68 kHz/ 170 kHz		$4,80 \times 10^{-4}$		$t < 0,2803$
40 kHz/ 170 kHz	Alterné	$4,40 \times 10^{-4}$	$3,79 \times 10^{-5}$	$t > 0,4581$
68 kHz/ 170 kHz		$4,30 \times 10^{-4}$		$t < 0,5419$
40 kHz/ 170 kHz	face/face	$4,30 \times 10^{-4}$	$6,00 \times 10^{-5}$	$t > 0,5385$
40 kHz / 68 kHz		$4,40 \times 10^{-4}$		$t < 0,4615$
40 kHz /170 kHz	Alterné	$4,40 \times 10^{-4}$	$4,19 \times 10^{-5}$	$t > 0,1732$
40 kHz /68 kHz		$4,00 \times 10^{-4}$		$t < 0,8268$
68 kHz /170 kHz	face/face	$4,80 \times 10^{-4}$	$4,52 \times 10^{-4}$	$t > 0,2195$
40 kHz /68 kHz		$4,40 \times 10^{-4}$		$t < 0,7805$
68 kHz /170 kHz	Alterné	$4,30 \times 10^{-4}$	$6,14 \times 10^{-4}$	$t > 0,2789$
40 kHz /68 kHz		$4,00 \times 10^{-4}$		$t < 0,8268$

Les essais effectués en mode simultané démontrent que la configuration des émetteurs du sonotube *n'a aucun impact* sur le taux de production d'iode moléculaire. Selon l'analyse statistique, les moyennes obtenues selon les plans expérimentaux ne diffèrent pas entre elles (Figure 4.26). L'analyse montre également que l'impact est négatif pour la fréquence à 170 kHz. En effet, lorsque la fréquence à 170 kHz est utilisée en monofréquence, celle-ci engendre un taux de production supérieur de plus de 400 %. Tandis que l'utilisation en simultané de basses fréquences avec la fréquence à 170 kHz engendre une diminution du potentiel de production de l'iode moléculaire.



**Figure 4.26 : Comparaison des moyennes du taux de production d'iode moléculaire en mode simultanée**

Suite aux résultats obtenus avec les essais en mode simultané, nous avons effectué une analyse comparative entre un mode simultané et un mode additionné. Le mode additionné simule l'utilisation d'une fréquence sur le premier 50 % du sonotube et une autre fréquence sur le dernier 50 % du tube. Pour simuler ces résultats, nous avons additionné les résultats obtenus lors des essais en mode monofréquence selon le plan expérimental des essais effectués en mode simultané (Tableau 4.16).

**Tableau 4.16 : Production iode moléculaire ( $\mu\text{M}/\text{min}$ ) monofréquence additionnée**

<i>Bloc</i>	<i>Gen # 1 (W)</i>	<i>Gen #2 (W)</i>	<i>68 kHz/40 kHz (<math>\mu\text{M}/\text{min}</math>)</i>	<i>40 kHz/170 kHz (<math>\mu\text{M}/\text{min}</math>)</i>	<i>68 kHz/170 kHz (<math>\mu\text{M}/\text{min}</math>)</i>
1	854	500	$5,81 \times 10^{-4}$	$1,98 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^{-3}$
1	146	500	$2,09 \times 10^{-4}$	$4,63 \times 10^{-4}$	$4,63 \times 10^{-4}$
1	250	750	$5,20 \times 10^{-4}$	$9,5807 \times 10^{-4}$	$9,58 \times 10^{-4}$
1	500	500	$4,33 \times 10^{-4}$	$1,78 \times 10^{-3}$	$1,78 \times 10^{-3}$
1	500	854	$6,76 \times 10^{-4}$	$1,98 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^{-3}$
1	750	750	$7,71 \times 10^{-4}$	$2,88 \times 10^{-3}$	$2,88 \times 10^{-3}$
1	500	500	$5,09 \times 10^{-4}$	$1,48 \times 10^{-3}$	$1,48 \times 10^{-3}$
1	500	146	$2,77 \times 10^{-4}$	$1,63 \times 10^{-3}$	$1,63 \times 10^{-3}$
1	500	500	$4,41 \times 10^{-4}$	$1,43 \times 10^{-3}$	$1,43 \times 10^{-3}$
1	750	250	$4,67 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-3}$	$2,58 \times 10^{-3}$
1	250	250	$2,16 \times 10^{-4}$	$6,53 \times 10^{-4}$	$6,53 \times 10^{-4}$
1	500	500	$4,41 \times 10^{-4}$	$1,57 \times 10^{-3}$	$1,57 \times 10^{-3}$
2	854	500	$5,66 \times 10^{-4}$	$2,89 \times 10^{-3}$	$2,89 \times 10^{-3}$
2	146	500	$1,44 \times 10^{-4}$	$3,72 \times 10^{-4}$	$3,72 \times 10^{-4}$
2	250	750	$5,70 \times 10^{-4}$	$7,33 \times 10^{-4}$	$7,33 \times 10^{-4}$
2	500	500	$5,09 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-3}$
2	500	854	$7,48 \times 10^{-4}$	$1,49 \times 10^{-3}$	$1,49 \times 10^{-3}$
2	750	750	$7,10 \times 10^{-4}$	$2,45 \times 10^{-3}$	$2,45 \times 10^{-3}$
2	500	500	$4,98 \times 10^{-4}$	$1,22 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-3}$
2	500	146	$3,57 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-3}$	$1,08 \times 10^{-3}$
2	500	500	$4,79 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-3}$	$1,29 \times 10^{-3}$
2	750	250	$4,29 \times 10^{-4}$	$2,17 \times 10^{-3}$	$2,17 \times 10^{-3}$
2	250	250	$2,88 \times 10^{-4}$	$4,52 \times 10^{-4}$	$4,52 \times 10^{-4}$
2	500	500	$4,79 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-3}$	$1,29 \times 10^{-3}$

Selon l'analyse comparative des moyennes (Tableau 4.17), nous pouvons constater que l'utilisation du mode en simultané engendre une diminution majeure et significative sur le potentiel de production d'iode moléculaire. En moyenne l'utilisation de la fréquence à 170 kHz avec une basse fréquence en simultané induit une perte moyenne de 0,001  $\mu\text{M}/\text{min}$  ou d'un facteur de 2,5.

**Tableau 4.17 : Analyse comparative des moyennes du mode simultané avec le mode additionné.**

			<i>Moyenne (<math>\mu\text{M}/\text{min}</math>)</i>	<i>Différence (<math>\mu\text{M}/\text{min}</math>)</i>	<i>Err. Std. (<math>\mu\text{M}/\text{min}</math>)</i>	<i>Test student</i>
<b>40 kHz/ 170 kHz</b>	<b>Additionné</b>	<b>face/face</b>	$1,69 \times 10^{-3}$	$-1,20 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$t > 0,9999$
	<b>Dual</b>		$4,30 \times 10^{-4}$			$t < 0,0001$
	<b>Additionné</b>	<b>Alterné</b>	$4,40 \times 10^{-4}$	$-1,00 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$t > 0,9996$
	<b>Dual</b>		$1,39 \times 10^{-3}$			$t < 0,0004$
<b>68 kHz/ 170 kHz</b>	<b>Additionné</b>	<b>face/face</b>	$1,69 \times 10^{-4}$	$-1,20 \times 10^{-3}$	$1,90 \times 10^{-4}$	$t > 1$
	<b>Dual</b>		$4,70 \times 10^{-4}$			$t < 0,0001$
	<b>Additionné</b>	<b>Alterné</b>	$1,49 \times 10^{-3}$	$-1,10 \times 10^{-3}$	$2,30 \times 10^{-4}$	$t > 0,9996$
	<b>Dual</b>		$4,30 \times 10^{-4}$			$t < 0,0004$
<b>40 kHz/ 68 kHz</b>	<b>Additionné</b>	<b>face/face</b>	$4,60 \times 10^{-4}$	$-2,30 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-5}$	$t > 0,8594$
	<b>Dual</b>		$4,40 \times 10^{-4}$			$t < 0,1406$
	<b>Additionné</b>	<b>Alterné</b>	$4,80 \times 10^{-4}$	$-1,00 \times 10^{-4}$	$2,53 \times 10^{-5}$	$t > 0,9971$
	<b>Dual</b>		$4,00 \times 10^{-4}$			$t < 0,0029$

Lorsque nous portons en graphique les résultats moyens obtenus sur le taux de production d'iode moléculaire (Figure 4.27), la différence majeure entre le mode simultané et le mode additionné est bien illustrée.

Nous pouvons constater que selon l'analyse statistique les essais des fréquences 40 kHz/68 kHz ne sont pas statistiquement différents, mais la tendance semble indiquer une différence suivant la même tendance que les essais 170 kHz et une basse fréquence.

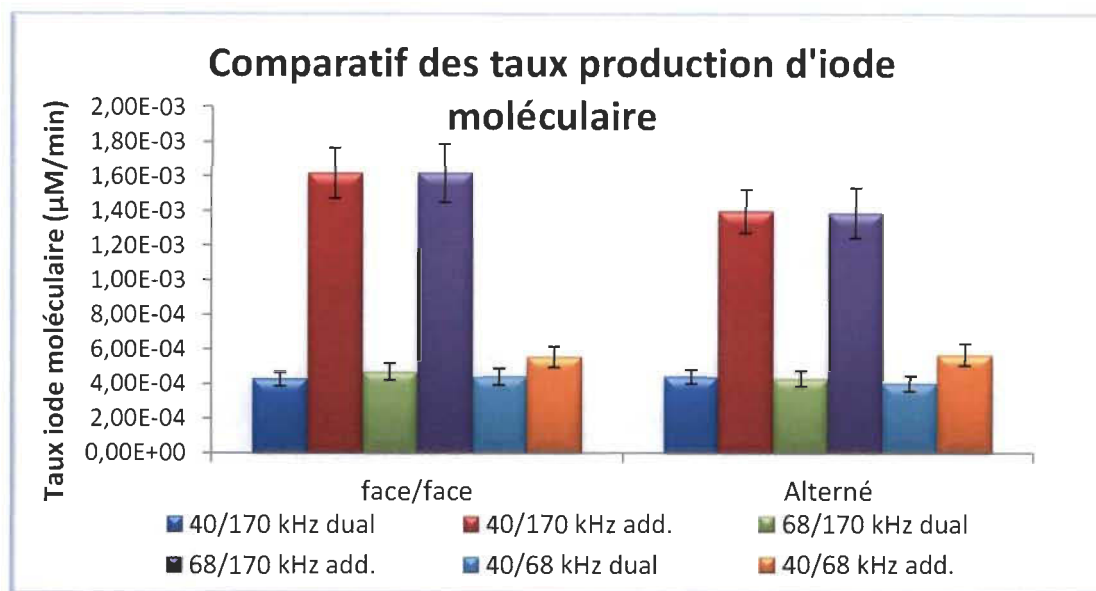


Figure 4.27 : Graphique comparatif des taux de production d'iode moléculaire

#### 4.4 Transfert d'une réaction d'oxydation d'un mode discontinu à un mode semi-continu

Des études ont été effectuées sur l'utilisation des ultrasons lors de la réaction d'oxydation la pâte Kraft de feuillu en utilisant le système 4-acétamido-TEMPO/NaOCl/NaBr [1, 2]. L'utilisation des ultrasons engendre une augmentation de la cinétique de réaction et diminue la concentration en aldéhyde résiduel. Lorsque l'oxydation est produite en mode discontinu (Figure 3.1), la masse finale de fibre oxydée servant à la production de nanofibres de cellulose est de 20 grammes [33-34-45-46-47]. La conception du sonoréacteur en semi-continu permet d'effectuer une réaction d'oxydation sur approximativement un demi kilogramme de pâte kraft de feuillu et offre la possibilité de production en mode industrielle.

Les travaux de la première partie de ce mémoire sur la calibration du sonoréacteur ont démontré que celui-ci peut être utilisé pour effectuer le transfert d'une réaction d'un mode discontinu vers un mode semi-continu. Nos résultats obtenus lors de cette étude ont été publiés dans le journal *Ultrasonics Sonochemistry* [48].

Selon les résultats obtenus par Mishra et al. [2], les paramètres optimaux ultrasoniques pour la réaction d'oxydation avec le système 4-acétamido-TEMPO/NaOCl/NaBr dans le réacteur en verre discontinu, sont une fréquence de 170 kHz avec une puissance appliquée de 1000 W.

Comme nous avons calibré le sonoréacteur pilote en utilisant le taux de production du tri-iodine. Nous avons donc effectué la calibration du réacteur de verre du mode discontinu à 170 kHz, pour une puissance appliquée de 1000 W avec la méthode de Weissler. Nous avons déterminé le taux de production de tri-iodine à  $0,0157 \mu\text{M}/\text{min}$  ( $\pm 0,002$ ) à l'intérieur du réacteur de verre. Selon l'étude effectuée par Loranger et al [19], le réacteur de verre utilisé lors de la réaction d'oxydation par Mishra [2] atténue le seuil de cavitation par un facteur d'environ 7,3 comparativement aux résultats directement dans le bain à ultrason sans réacteur de verre. Le sonoréacteur pilote en semi-continu induit une cavitation d'un facteur de 9,7 supérieur comparé au réacteur de verre et d'un facteur de 7,8 supérieur s'il est comparé à une cavitation produite directement dans le bain [19]. La réaction de Weissler sera utilisée pour effectuer le transfert réactionnel pour obtenir une cavitation acoustique similaire.

Il est important de noter que l'utilisation d'un bain à ultrason induit une intensité acoustique en continu sur le total du volume de la solution réactionnelle. Le sonoréacteur pilote en semi-continu induit une intensité acoustique sur seulement une partie de la solution réactionnelle (Figure 4.1). Pour un volume de 45 litres, le débit appliqué à la pompe est de  $40,8 \text{ L}/\text{min}$  ce qui engendre un temps sous ultrason de la solution de 11,2 sec par cycle. Pour être en mesure de comparer les deux systèmes sur la même base, nous devons appliquer un facteur de correction sur les mesures du sonoréacteur. Ce facteur de correction sert à déterminer le taux de production radicalaire réelle dans le sonotube. Le facteur appliqué sera de 5,9 [48].

Selon les résultats obtenus lors de la calibration du sonoréacteur en mode monofréquence à 170 kHz (Tableau 4.18), nous avons appliqué le facteur de correction de 5,9 pour être en mesure de déterminer le taux de production réel à l'intérieur du sonotube. Le taux de production corrigé permet d'obtenir une valeur comparative avec le taux de production émis en continu dans le réacteur en verre en mode discontinu.

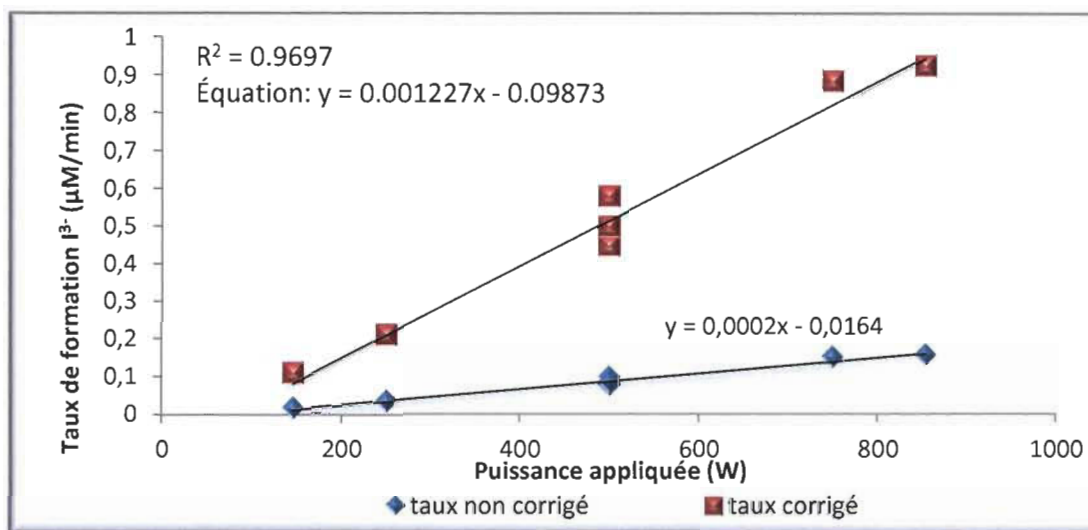
**Tableau 4.18 : Taux de production en tri-iodine dans le sonoreacteur**

Puissance appliquée (W)	$I_3^-$ ( $\mu\text{M}/\text{min}$ )	$I_3^-$ corrigé ( $\mu\text{M}/\text{min}$ )
146	0,018	0,11
250	0,036	0,21
500	0,098	0,58
750	0,151	0,89
854	0,157	0,93
500	0,078	0,46
500	0,076	0,45
500	0,085	0,50
<i>Écart-type (N=4)</i>	<i>0,010</i>	<i>0,06</i>

Suite à l'analyse statistique à la section 4.2.2 (Figure 4.9), celle-ci nous indique que le taux de production de tri-iodine versus la puissance appliqué est linéaire ( $p$  value < 0,05). Nous avons donc porté en graphique le taux de production non corrigé et le taux de production corrigé (Figure 4.28). Suite à la régression linéaire des points associés au taux de production corrigé l'équation de régression a été utilisée pour déterminer la puissance à appliquer au sonoreacteur à 170 kHz pour obtenir un taux de production en tri-iodine similaire à l'optimum obtenu dans le réacteur en verre.

Tel qu'établi précédemment, le taux de production en tri-iodine dans le réacteur de verre est de 0,0157  $\mu\text{M}/\text{min}$ . En utilisant l'équation de régression du sonoreacteur suivante [ $I_3^-$  formation ( $\mu\text{M}/\text{min}$ ) = 0,001227 x puissances appliquées (W) – 0,09873], la puissance appliquée au sonoreacteur sera de 93 W à 170 kHz. Pour obtenir un taux de production en tri-iodine de 0,0157  $\mu\text{M}/\text{min}$ , le sonoreacteur pilote en semi-continu utilisera une puissance appliquée de 93 W comparativement à 1000 W pour le réacteur en verre, ce qui signifie une diminution d'énergie appliquée de 98 %. Selon les spécifications du fabricant des générateurs ultrasoniques, l'intensité minimale pouvant être appliqué efficacement aux Vibrabar est de 125 W. Par conséquent, l'étude sur le transfert réactionnel sera effectuée à 125 W pour s'assurer d'obtenir une puissance exacte.





**Figure 4.28 : Courbe du taux de formation du I<sub>3</sub><sup>-</sup> corrigé et non corrigé**

La réaction d'oxydation dans le sonoréacteur pilote en semi-continu a été effectuée sur une pâte kraft de feuillus (érable) à une consistance de 1 % dans un volume de 45 litres. Les autres conditions d'opérations du sonoréacteur étaient : une température de 25 °C, un débit de la pompe à 40,8 L/min, un pH de 10,5 et un temps de réaction de 90 minutes.

Nous avons utilisé comme référence les mêmes conditions de réaction dans le réacteur en verre. Pour être en mesure de vérifier l'exactitude de l'oxydation nous avons effectué deux autres points soit pour une puissance appliquée de 250 W et 500 W.

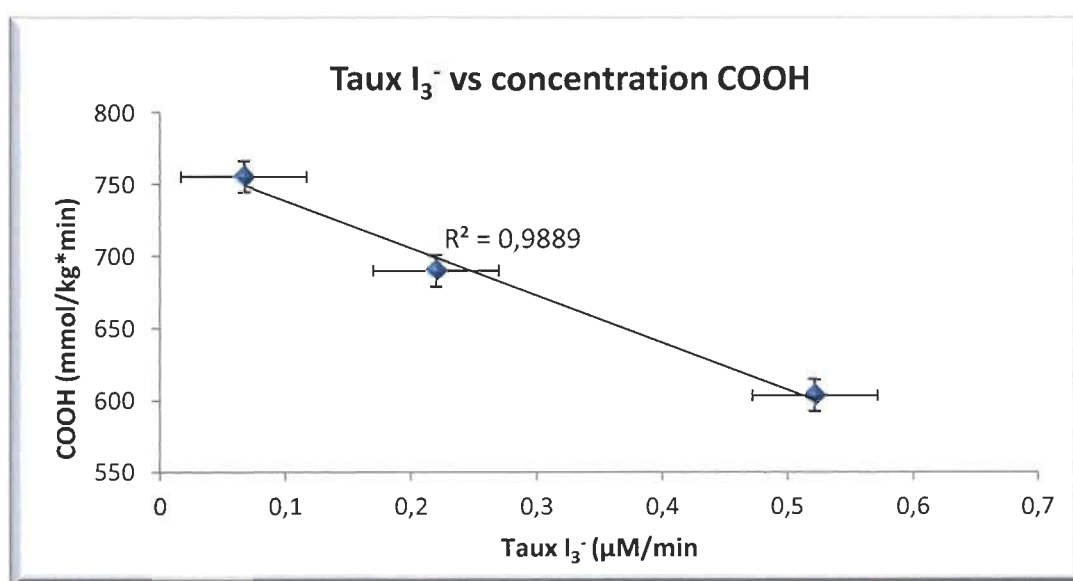
Les résultats obtenus pour les oxydations sont présentés dans le tableau 4.19, nous pouvons observer qu'une concentration élevée en radicaux diminue la concentration en carboxylate, ce qui signifie une diminution de l'efficacité de l'oxydation par le système TEMPO. Nous pouvons également constater qu'une puissance appliquée de 500 W diminue de 7 % la concentration en carboxylates comparées avec le blanc sans ultrason appliqué.

Les rendements de réaction en oxydation sont tous similaires et supérieurs à 97 %. Ces rendements similaires nous confirment que la perte de concentration en carboxylate n'est pas associée à une détérioration de la structure de la cellulose.

**Tableau 4.19 : Concentration en carboxylate comparée aux taux de production en tri-iodine**

Puissance appliquée (W)	COOH (mmol/kg)	Différence COOH (mmol/kg)	Taux $I_3^-$ ( $\mu\text{M}/\text{min}$ )
Blanc	651,2	0	0
125	755,7	104,5	0,067
250	690,4	39,2	0,220
500	603,6	-47,65	0,522

Nous avons constaté que le taux de carboxylates est inversement proportionnel à la concentration des radicaux (Figure 4.29). Ces résultats nous démontrent que la haute densité en cavitation engendre un effet négatif sur le rendement en carboxylates. Si nous comparons la puissance de 125 W avec la puissance de 500 W, une augmentation de 0,455  $\mu\text{M}/\text{min}$  en tri-iodine (+680 %) induit une diminution de 20 % sur la concentration en groupements carboxyles [COOH]. Cette perte de rendement peut être associée à la stabilité du 4-acetamido-TEMPO oxoammonium. Le haut taux de radicaux peut diminuer la réactivité du TEMPO sur l'alcool primaire de la cellulose, car celui-ci réagit avec les radicaux produits lors de la sonolyse de l'eau.



**Figure 4.29 : Taux de formation en  $I_3^-$  versus la concentration carboxylates**

La seconde hypothèse est associée à la stabilité de la structure moléculaire de TEMPO. La zone de haute énergie près des bulles de cavitation peut engendrer une dégradation de la structure moléculaire du TEMPO sur la fonction acétamide. Ces hypothèses devront faire l'objet d'études dans des travaux ultérieurs à ce mémoire.

Suite aux résultats préliminaires obtenus lors de nos essais d'oxydations dans le réacteur en verre et dans le sonoréacteur en semi-continu sur le taux de carboxylates, nous avons effectué une étude comparative des deux types de réacteur (Tableau 4-20). La réaction d'oxydation effectuée avec le réacteur en verre dans le bain à ultrason montre une concentration en carboxylates de 934 mmol COOH/kg pour un taux de production en tri-iodine de 0,0157  $\mu\text{M}/\text{min}$  tandis que l'oxydation sans l'utilisation des ultrasons montre une concentration de 700 mmol/kg.

Les ultrasons augmentent la concentration en carboxylates de 33 % pour un taux de production en carboxylates de 10,38 mmol/kg\*min. Le résultat obtenu dans le sonoréacteur engendre une concentration de 756 mmol/kg sous ultrason et de 651 mmol/kg sans ultrason.

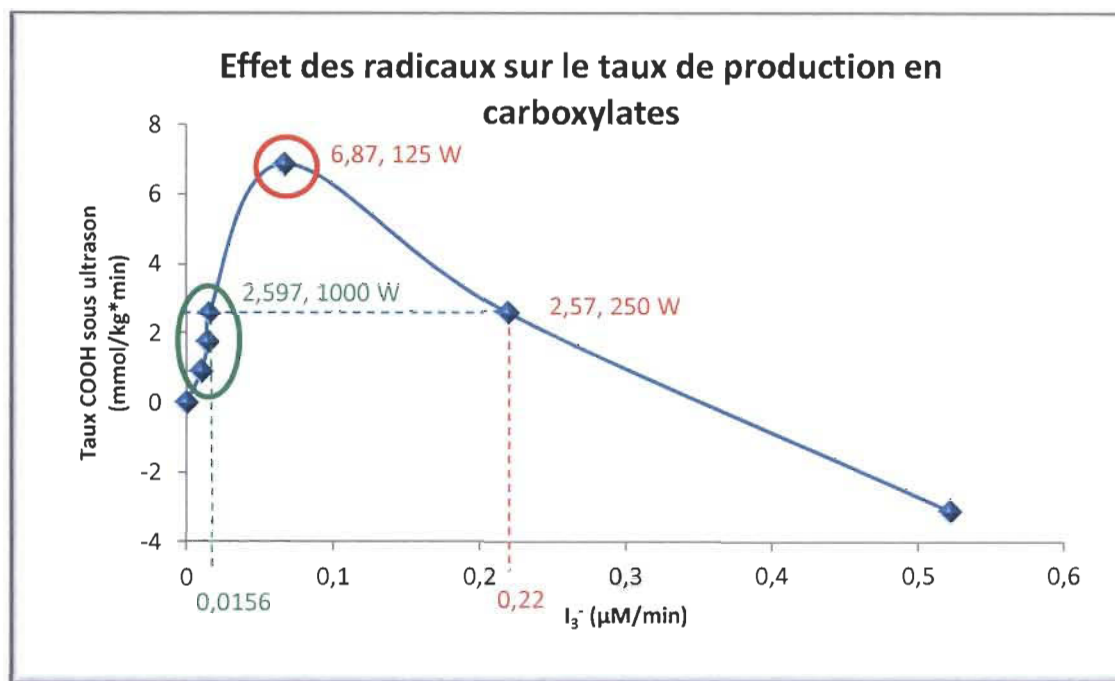
**Tableau 4.20 : Comparaison suite aux oxydations de la pâte kraft dans le réacteur en verre et dans le sonoréacteur à 170 kHz.**

	Réacteur en verre		Sonoréacteur	
	Blanc	Sous ultrason	Blanc	Sous ultrason
<b>COOH (mmol/kg)</b>	700	934	651	756
<b>Taux formation COOH (mmol/kg*min)</b>	7,78	10,38	7,23	8,40
<b>Taux COOH sous ultrason (mmol/kg*min)</b>		2,60		1,17
<b>Taux COOH sous ultrason corrigé (mmol/kg*min)</b>		2,60		6,87
<b>Puissance appliquée (W)</b>		1000		125
<b>Écart-type sur les mesures du COOH (mmol/kg) (N=4)</b>	$\pm 27$		$\pm 11$	

Les résultats dans le sonoréacteur nous montre une concentration plus basse que le réacteur en verre, mais il est important de noter que le sonoréacteur n'applique pas des ultrasons en continu sur tout le volume réactionnel. Pour être en mesure de comparer les deux résultats sur la même base, nous devons appliquer le facteur de correction pour déterminer le taux de production en carboxylates à l'intérieur du sonotube.

Afin de mieux comparer les deux types de réacteur, nous avons déterminé en premier lieu le taux de carboxylates associée à l'utilisation des ultrasons. Pour le réacteur en verre, le taux est de 2,6 mmol/kg\*min ( $Taux_{\text{blanc}} - Taux_{\text{sous ultrason}}$ ) et pour le sonoréacteur il est de 1,17 mmol/kg\*min ( $Taux_{\text{blanc}} - Taux_{\text{sous ultrason}}$ ). En appliquant le facteur de correction au taux sous ultrason, nous obtenons un taux de 6,87 mmol/kg\*min ( $5,9 \times Taux_{\text{sous ultrason}}$ ). Le taux de production de carboxylates est donc supérieur d'un facteur de 2,6 dans le sonotube ou une augmentation de 164 %. Le taux de production en carboxylates total est de 14,1 mmol/kg\*min dans le sonotube et de 10,83 mmol/kg\*min dans le réacteur en verre. Ces résultats nous démontrent que le sonotube augmente de 36 % le taux de production en COOH sur la fibre. Cette augmentation concorde avec l'augmentation du taux production de tri-iodine qui est de 327 % dans le sonotube. De plus, la puissance appliquée au générateur du sonoréacteur est plus faible de 96,7 % (125 W au lieu de 1000 W). La détermination des groupements carboxylates dans le réacteur de verre montre une reproductibilité de  $\pm 27$  mmol/kg et de  $\pm 11$  mmol/kg pour la réaction dans le sonoréacteur. Cette augmentation en reproductibilité est associée au mélange plus homogène dans le sonoréacteur (Tableau 4.20).

Dans nos résultats obtenus, nous avons remarqué que le taux de production en radicaux était supérieur à 125 W dans le sonotube comparativement à la réaction optimisé dans le réacteur en verre. Ce résultat nous indiquait que la réaction n'était pas optimale dans le réacteur en verre, et qu'une puissance appliquée supérieure à 1000 W serait requise. Il est important de noter que le maximum de puissance qui pouvait être appliqué dans le réacteur en verre était de 1000 W. Dans le but d'obtenir une valeur optimale qualitative, nous avons porté en graphique les résultats obtenus du sonoréacteur à 125, 250, 500 W en tri-iodine et en carboxylates et ceux obtenus dans le réacteur en verre à 500, 750 et 1000 W en tri-iodine et en carboxylates (Figure 4.30).



**Figure 4.30 : Effet du taux de production en carboxylate selon le taux de production du tri-iodine.**

Les points sur la figure 4.30 entourés en vert sont associés aux résultats obtenus avec le réacteur en verre. Cette figure, nous permet de démontrer que le facteur d'atténuation du réacteur de verre a une grande influence sur le taux de production radicalaire, ce qui engendre un taux de production en carboxylates inférieur à ceux obtenus avec le sonoréacteur.

En comparaison, le point à **2,597**  $\text{mmol COOH}/\text{kg}\cdot\text{min}$  est équivalent à une puissance appliquée de 1000 W sur le réacteur en verre et le point à **2,57**  $\text{mmol COOH}/\text{kg}\cdot\text{min}$  est équivalent à une puissance appliquée de 250 W dans le sonoréacteur. Le sonoréacteur induit quatorze fois plus de radicaux pour quatre fois moins de puissance appliquée pour le même taux de production en carboxylate. Cette observation démontre bien que l'efficacité énergétique du sonoréacteur est supérieure au réacteur en verre en mode discontinu.

Lorsque nous relient les résultats obtenus sur la figure 4.30, nous pouvons observer que le point optimal (entouré en rouge) à une puissance de 125 W correspond aux conditions d'oxydation du sonoréacteur.

## Chapitre 5 - Conclusions

L'objectif principal de ce travail était de concevoir un sonoréacteur en mode semi-continu, de caractériser son activité ultrasonore et d'effectuer le transfert de la réaction d'oxydation d'une pâte kraft de feuillu par le système TEMPO/NaOCl/NaBr du mode discontinu en mode semi-continu.

La conception du sonoréacteur devait tenir compte à la fois de contraintes chimiques, de contraintes en génie chimique (mélange, instrumentation) et de celles de l'acoustique (transmissions des vibrations). Cette conception devait aussi prendre en compte le type de mécanisme réactionnel en favorisant le nombre de sites efficaces et disponibles. Le modèle de sonotube conçu a été effectué conjointement avec la compagnie Ultrasonic Power Corporation avec l'utilisation d'une nouvelle technologie d'émetteur, les Vibra-Bar®.

La construction du système a été établie dans le but d'être en mesure de simuler un réacteur en mode industriel. Plusieurs contrôles et appareillage de grade industriel ont été incorporés au réacteur soient des sondes de pH, des sondes de température, des pompes doseuses, une pompe progressive et un système de refroidissement. Tous ces éléments ont été reliés à un système de contrôle logique programmable (PLC) développé par notre équipe de recherche. D'une capacité de 45 litres, le sonoréacteur en mode semi-continu est actuellement unique en son genre. L'efficacité accrue du sonoréacteur en mode semi-continu comparé à un bain à ultrasons a été démontrée, les résultats de notre étude ont été publiés dans la le journal *Chemical Engeneering Journal* [19].

L'efficacité sonochimique est supérieure d'un facteur de 5,9 comparé à un bain à ultrasons conventionnel. L'utilisation d'un réacteur en verre immergé dans un bain à ultrasons engendre l'atténuation des ultrasons et par conséquent une diminution de l'efficacité. L'utilisation d'un réacteur en verre immergé requiert l'application d'une puissance appliquée plus élevée pour obtenir le même taux de production en iode moléculaire que dans un réacteur sonochimique de type discontinu.

Un des avantages majeurs de notre sonoréacteur tubulaire en semi-continu est la possibilité de diminuer l'intensité appliquée au générateur pour obtenir le même effet qu'un bain à ultrason. L'effet sonochimique engendré dans le sonoréacteur est de 683 % plus intense comparé à l'utilisation d'un bain à ultrasons.

Les données recueillies lors de l'opération du sonoréacteur en mode semi-continu nous permettront d'évaluer le nombre de sonotube requis pour être en mesure de transférer les essais en mode industriel continu.

La seconde partie de notre étude avait pour but d'effectuer la calibration du sonoréacteur et la caractérisation de l'activité ultrasonore. Pour la calibration du sonoréacteur, nous avons effectué la détermination du taux de transfert énergétique et de la capacité calorifique acoustique sous forme de cavitation acoustique selon un mode monofréquence ou en mode simultané de deux fréquences. Par la suite, nous avons caractérisé l'activité ultrasonique en quantifiant l'effet sonochimique et la formation radicalaire par la méthode de Weissler. Les résultats de nos travaux sur l'utilisation de cette méthode pour la caractérisation de l'activité ultrasonique de notre sonoréacteur en semi-continu ont été publiés dans le journal *Ultrasonics Sonochemistry* en 2013 [45].

Le taux de transfert énergétique moyen est de l'ordre de 50 % selon le mode monofréquence et le mode simultané. Ce taux nous indique la quantité d'énergie transformée sous forme de cavitation acoustique selon l'apport en énergie électrique. Lors de l'implosion de la bulle de cavitation, l'énergie dégagée s'effectue sous forme de chaleur dans le milieu. Il a été établi selon nos analyses statistiques que les mode en monofréquence suit une fonction linéaire, l'intensité appliquée est fonction de l'intensité acoustique. Nous pouvons ainsi prédire l'énergie cavitationnelle du système en utilisant l'équation de la courbe de régression linéaire avec une exactitude de 95 %. Les résultats démontrent que le mode alterné et le mode face/face n'engendrent pas de différence significative (I.C. 95 %) en transfert énergétique. Les analyses statistiques des modes en simultanés ne démontrent aucune différence sur la capacité calorifique acoustique. Les résultats obtenus nous indiquent que les essais 68 kHz/40 kHz suivent un modèle linéaire selon l'analyse de la variance. En ce qui concerne les modes simultanés 68 kHz/170 kHz et 40 kHz/170 kHz ils ne suivent pas un modèle linéaire.



Lorsqu'une basse fréquence est utilisée en même temps que la fréquence à 170 kHz, le transfert énergétique montre une plus grande variabilité dans les résultats. Le taux de transfert moyen relatif est identique à ceux obtenus en monofréquence, cela nous indique que l'utilisation du mode simultanée n'engendre pas un effet de synergie tel que nous l'avions souhaité.

La quantification de l'effet sonochimique (production radicalaire) par la méthode de Weissler a démontré le potentiel élevé du sonoréacteur à engendrer des radicaux. La quantification de l'effet sonochimique du sonoréacteur en mode monofréquence a montré que le taux de production en iode moléculaire suit un modèle linéaire selon l'analyse statistique de la variance. La fréquence ayant le plus haut taux de production en iode moléculaire est à 170 kHz, ce qui est conforme avec la littérature (11-13, 15, 18). L'efficacité sonochimique de la fréquence à 170 kHz est de 600 % supérieur à 40 kHz et 305 % supérieurs à celui obtenu à 68 kHz. La fréquence à 68 kHz induit une production radicalaire supérieure à 50 % à celle obtenue à 40 kHz. Ces résultats expérimentaux traduisent bien ce que la théorie sur la production de radicaux démontre, soit plus la fréquence utilisée est élevée plus le taux de radicaux sera élevé. L'étude du mode en simultané a démontré qu'il n'y a pas de gain potentiel sur la sonochimie en appliquant des fréquences en simultanées.

Notre étude confirme que la conception du sonoréacteur en semi-continu permet d'effectuer une oxydation par le système TEMPO/NaOCl/NaBr d'une pâte kraft blanchie d'un demi-kilogramme. La réaction d'oxydation dans le sonoréacteur engendre une diminution de l'intensité appliquée de 96,7 % (125 W au lieu de 1000 W) comparative-ment à l'étude de Mishra [2]. Le sonoréacteur engendre un taux de production en groupements carboxyles [COOH] lors de la réaction d'oxydation supérieure de 164 %. Ce taux de production en carboxylates est obtenu avec 4 fois moins de NaBr comparé aux travaux de Mishra [2]. Ce résultat démontre que la concentration en NaBr peut être diminué lors de la réaction et ainsi diminuer la concentration en ions bromure dans les effluents.

## Chapitre 6 - Recommandation

Suite à nos résultats obtenus sur le transfert réactionnel de la réaction d'oxydation de la cellulose, il serait intéressant de vérifier les paramètres suivants afin de s'assurer d'une compréhension de la réaction sous ultrason soit;

- Effectuer une étude sur le phénomène mécanique de la cavitation sur la fibre oxydée
- Vérifier l'effet de la température sur la vitesse de réaction
- Vérifier l'effet radicalaire sur la forme oxoammonium du TEMPO
- Déterminer le potentiel de production en nanofibrille cellulose (taux COOH par rapport % rendement en NFC)
- Mettre en place un processus de récupération du TEMPO et du NaCl et NaBr

La calibration complète du sonoréacteur rend possible le transfert de plusieurs autres types de réactions chimiques. Il serait donc intéressant d'évaluer le potentiel du sonoréacteur dans le domaine de la polymérisation ou de la fragmentation de polymère naturel tel que la chitosane ou de la lignine.

## Bibliographie

- 1 A. Rattaz, S.-P. Mishra, B. Chabot, C. Daneault. (2011). «Cellulose nanofibre by sonocatalysed-TEMPO-oxidation», *Cellulose* 18; 585-593.
- 2 S.-P. Mishra, J. Thirree, A.-S. Manent, B. Chabot, C. Daneault. (2011). «Ultrasound-catalyzed TEMPO-Mediated oxidation of native cellulose for the production of nanocellululose: effect of process variables», *Bioresources* 6 (1); 121-143.
- 3 Timothy J. Mason, John P. Lorimer. (2002). «Applied sonochemistry, The uses of power ultrasound in chemistry and processing», Wiley-VCH, ISBN 3-527-30205-0.
- 4 K.S. Suslick. (1989). «The chemicals effects of ultrasound», *Scientifia American*, February 1989, p. 80-86.
- 5 A. Henglein, D. Herburger, M. Gutierrez. (1992). «Sonochemistry: some factors that determine the ability of a liquid *to cavitate in an ultrasonic field*», *J. Phys. Chem.* 96; 1126-1130.
- 6 Wikipedia, [http://fr.wikipedia.org/wiki/Loi\\_de\\_Henry](http://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Henry), mise à jour du 1 mai 2011 à 19h41, consultation 23 septembre 2011
- 7 E. L. Mead, R. G. Sutherland, R. E. Verral. (1976). «The effect of ultrasound on water in the presence of dissolved gases», *Can. J. Chem.* 54; 1114.
- 8 E. J. Hart, A. Henglein. (1987). « Sonochemistry of aqueous solution  $H_2O_2$  combustion in cavitation bubbles», *J. Phys. Chem.* 91; 3654-3656.
- 9 R. Czechowska-Biskup, B. Rokita, S. Lotfy, P. Ulanski, J. Rosiak, (2005). «Degradation of chitosan and starch by 360 kHz ultrasound», *Carbohydrate Polymers*, 60;175-184.

- 
- 10 A. Sabraoui, C. Insera, J.-C. Mesta. (2010). «Caractérisation d'un processus de régulation de la cavitation acoustique», 10<sup>e</sup> Congrès Français d'Acoustique, Lyon, 12-16 avril 2010.
  - 11 M. Sato, H. Itoh, T. Fujii. (2000). «Frequency dependence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from distilled water», *Ultrasonics* 38; 312-315.
  - 12 T. Kimura, T. Sakamoto, J.-M. Leveque, H. Sohmiya, M. Fujita, S. Ikeda, T. Ando. (1996). «Standadization of ultrasonic power for sonochemicals reaction», *Ultrasonics Sonochemistry* 3; S157-S161.
  - 13 P. R. Gogate, A. B. Pandit. (2004). «Sonochemical reactor : scale up aspects», *Ultrasonics Sonochemistry* 11; 105-117.
  - 14 Y. Asakura, K. Yasuda, D. Kato, Y. Kojima, S. Koda. (2008). «Development of a large sonochemical reactor at high frequency», *Chemicals Engineering Journal*, 139; 339-343.
  - 15 Y. Asakura, T. Nishida, T. Matsuoka, S. Kabo. (2008). «Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors», *Ultrasonics Sonochemistry* 15; 244-250.
  - 16 P. R. Gogate, S. Mujumdar, A. B. Pandit. (2003). «Large scale sonochemical reactor for process intensification: design and experimental validation», *Journal of chemical technology and biotechnology* 78; 685-693.
  - 17 H. Friske, E.J. Hart. (1996). «Radiation Chemistry», vol. 2, Eds: A.H. Attix, W.C. Roesch, Academic Press, New York, p. 167.
  - 18 S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome (2003). «A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system», *Ultrasonic sonochemistry* 10; 149-156.

- 
- 19 J. Einhorn, C. Einhorn, J.L. Luche, «Ultrasound in organic synthesis 18. Selective oxymercuration via sonochemically in situ generated mercury salts», *J. Org. Chem.*, 1989, 54 (19), p. 4479-4481.
- 20 M. M. Mojtahedi, M. S. Abaee, M. Samianifard, A. Shamloo, M. Padyab, A. W. Mesbah, K. Harms, «Ultrasound mediation for efficient synthesis of monoarylidene derivatives of homo- and heterocyclic ketones», *Ultrasonic sonochemistry*, 20 (3), 2013, p. 924-930.
- 21 J. Noei, A. R. Khosropour, «Ultrasound-promoted a green protocol for the synthesis of 2,4-diarylthiazoles under ambient temperature in [bmim]BF<sub>4</sub>», *Ultrasonic sonochemistry*, 16 (6), 2009, p. 711-717.
- 22 J.-T. Li, W.-Z. Xu, G.-F. Chen, T.-S. Li, «Synthesis of 1,1-disubstituted-2,6-diarylcyclohexane-4-ones catalyzed by KF/basic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under ultrasound», *ultrasonics sonochemistry*, 12 (6), 2005, p. 473-476
- 23 S. Iwamoto, W. Kai, T. Isogai, T. Saito, A. Isogai, T. Iwata, (2010). «Comparaison study of TEMPO-analogous compounds on oxidation efficiency of wood cellulose for preparation of cellulose nanofibrils», *Polymer Dégradation and Stability* 95 (8); 1394-1398.
- 24 P. L. Bragd, A. C. Besemer, H. Van Bekkum. (2001). «TEMPO-derivatives as catalysts in the oxidation of primary alcohol groups in carbohydrates», *J. Molecular Catalysis A* 170; 35-42.
- 25 I. Shibata, A. Isogai. (2003). «Nitroxide-mediated oxidation of cellulose using derivative HPSEC and NMR analysis of the oxidized products», *Cellulose* 10; 335-3341.
- 26 T. Kitaoka, A. Isogai, F. Onab, (1999). «Chemical modification of pulp fibers by TEMPO-mediated oxidation», *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 15 (3); 177-182.

- 
- 27 J. Praskalo, M. Kostic, A. Potthast, G. Popov, B. Pejic, P. Skundric. (2009). «Sorption properties of TEMPO-oxidized natural and man-made cellulose fibers», Carbohydrate Polymers 77; 791-798.
- 28 J. Leroux, C. Daneault, B. Chabot. (2006). «Acidic groups in TMP oxidized fibers by TEMPO to improved paper strength properties», Pulp Paper Can. 107 (4); 138-142.
- 29 A. Isogai, Y. Kato. (1998). «Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated system», Cellulose 5; 153-164.
- 30 T. Saito, I. Shiabata, A. Isogai, N. Suguri, N. Sumikawa. (2005). «Distribution of carboxylate groups introduced into cotton linters by the TEMPO-mediated oxidation», Carbohydrate Polymers 61; 414-419.
- 31 D. da Silva Perez, A. Guillemain, M. Petit-Conil. (2010). «Strategie for surface functionalization using TEMPO-Mediated oxidation», 11<sup>th</sup> European Workshop on lignocellulosique and pulp, August 2010, Hamburg, Germany.
- 32 T. Saito, A. Isogai. (2006). «Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation», Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect 289; 219-225.
- 33 T. Saito, Y. Nishiyama, J. L. Putaux, M. Vignon, A. Isogai. (2006). «Homogeneous suspension of individualized microfibrils from TEMPO-catalysed oxidation of native cellulose», Biomacromolecule, 7 (6); 1687-1691.
- 34 Q. Li, S. Renneckar, (2009). «Molecular thin nanoparticles from cellulose isolation of sub-microfibrillar structures», Cellulose 16; 1025-1032.
- 35 N. Kardos, J. L. Luche, (2001). «Sonochemistry of carbohydrate compound», Carbohydrate Research 332; 115-131.

- 
- 36 A. Z. Szalay, (1933). «Ultrasonically treated isoprene rubber», *Phys. Chem.* A164, 234-240
- 37 A. Szent-Gyorgyi, (1933). «Chemicals and biological effect of ultrasonics radiation», *Nature* 131; 278.
- 38 H. Heusinger, (1987). «A comparison of the product formation induced by ultrasonic waves and gamma-rays in aqueous D-glucose solution», *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1987, 185 (2); 106-110.
- 39 H. Heusinger, (1987). «A comparison of the degradation products formed in aerated, aqueous alpha-D-glucose solutions by ultrasound and gamma rays», *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 185 (2); 447-456.
- 40 H. Heusinger, (1988). «Action of ultrasound on deoxygenated aqueous solutions» *Carbohydrate Research* 181 (1); 67-75.
- 41 S. Brochette-Lemoine, D. Joannard, G. Descotes, A. Bouchu, Y. Queneau, (1999). «Sonocatalysis of TEMPO-mediated oxidation of glucosides», *J. Molecular Catalysis A : Chemicas* 150; 31-36.
- 42 S. Lemoine, C. Thomazeau, D. Joannard, S. Trobotto, G. Descote, A. Bouchu, Y. Queneau. (2000). « Sucrose tricarboxylate by sonocatalysed TEMPO-mediated oxidation», *Carbohydrate Research* 326; 176-184.
- 43 P. L. Bragd, A. C. Besemer, H. van Bekkum. (2001). «Bromide-free TEMPO-mediated oxidation of primary alcohol groups in starch and methyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside», *Carbohydrate Research* 328; 355-363.
- 44 S. Katz, R. P. Beatson, A. M. Scallan. (1984). «The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps» , *Svensk Papperstindning*, 6; R48-R53.

- 
- 45 S. Iwamoto, A.N. Nakagaito, H. Yano. (2007). «Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposite», *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 89 (2); 461–466.
- 46 T. Saito, A. Isogai. (2004). «TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions», *Biomacromolecules* 5 (5); 1983-1989.
- 47 T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama, A. Isogai. (2007). «Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated system, *Biomacromolecules* 8 (8); 2485-2491.
- 48 M. Paquin, E. Loranger, V. Hannaux, B. Chabot, C. Daneault. (2013). «The Use of Weissler Method for Scale-Up a Kraft Pulp Oxidation by TEMPO-Mediated System from a Batch Mode to a Continuous Flow-Through Sonoreactor», *Ultrasonics Sonochemistry* 20; 103-108.